

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

DANIEL LUIZ DA SILVA

**“Controle coerente do processo de absorção de dois fótons em
compostos orgânicos”**

São Carlos
2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

DANIEL LUIZ DA SILVA

**“Controle coerente do processo de absorção de dois fótons em
compostos orgânicos”**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de doutor em Ciências.

Área de Concentração: Física Aplicada
Orientador: Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça

**São Carlos
2009**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Silva, Daniel Luiz da.

Controle coerente do processo de absorção de dois fótons em compostos orgânicos / Daniel Luiz da Silva; orientador Cleber Renato Mendonça. – São Carlos, 2009.

146 p.

Tese (Doutorado em Ciências – Área de Concentração: Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de Paulo.

1. Absorção de dois fótons. 2. Controle coerente. 3. Pulsos ultracurtos. 4. Técnicas de formatação de pulsos. 5. Cálculos teóricos. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

DEDICATÓRIA

Aos meus pais e irmãos,
pelo carinho e apoio incondicional em todos os momentos de minha vida.

AGRADECIMENTOS

À Deus por Sua presença e constante atuação em minha vida. A Ele toda a Glória por este período de aprendizado e crescimento pessoal e profissional que foi para mim o doutorado.

Ao Prof. Cleber R. Mendonça pelos ensinamentos, paciência, apoio e amizade. Por seu exemplo de dedicação à vida acadêmica e por sua orientação ao longo desses anos de doutorado.

Ao Prof. Lino Misoguti pela amizade e pelos ensinamentos e fundamental ajuda no laboratório.

Ao Prof. Sérgio C. Zilio pela amizade e pelo exemplo de seriedade e dedicação à vida acadêmica.

À minha família: meus pais Lúcia e Luiz, meus irmãos Danielli e Willian, e minha sobrinha Livia, pelo apoio incondicional, carinho e paciência que sempre me ofereceram.

À minha avó Joana, minha tia Maria, meu tio Cláudio, minhas tias Geni e Bela, meus primos e primas, pelo carinho e pela fé que sempre depositaram em meus esforços.

À Jane pelo carinho, apoio, compreensão e paciência que tem me oferecido desde que entrou em minha vida. À Dona Nirce pelo carinho e apoio durante este período.

Aos amigos do Grupo de Fotônica: André, Daniel Corrêa, Erick, Jonathas, Marcão, Marcelo, Paulo Henrique, Rafael e Vinícius, pela amizade e agradável convívio que tornarem o período do doutorado em São Carlos inesquecível.

Ao amigo e eterno companheiro de sala Marcos R. Cardoso, pelo companheirismo que se estende desde os tempos de graduação. A Carlinha pelo carinho e amizade nesses anos de convívio.

Aos amigos Jonathas e Pablo, companheiros de república durante o período de doutorado, pela amizade e pelas incontáveis conversas e brincadeiras ao fim de cada dia de trabalho.

Ao amigo Paulo Henrique (PH), companheiro de trabalho no laboratório, pelas discussões, solidariedade e seu constante alto astral.

Aos antigos membros do Grupo de Fotônica, Djalmir, Ilde, Ismael, Joatan, Leonardo, Newton, Pablo, Paulo Franzen, Samuel e Ubaldo, pela amizade e agradável convívio.

Ao amigo Ismael Heisler e sua esposa Dani, pessoas que, apesar do curto período de convívio, marcaram também este período do doutorado e pelas quais tenho grande carinho.

Ao Prof. Juliusz Sworakowski pela oportunidade de enriquecer minha formação através do estágio realizado na Wrocław University of Technology (Polônia) através do projeto BIMORE.

Ao Prof. Andrzej Miniewicz e Dr. Wojciech Bartkowiak pela valiosa orientação durante este estágio e pelo exemplo de dedicação à vida acadêmica.

Aos amigos que fiz e com quem convivi durante o período que estive em Wrocław, pessoas que pela receptividade e calor humano tornaram minha primeira experiência no exterior inesquecível.

À amiga Pâmela por sua perseverança e paciência com este amigo, e as pessoas que conheci na Igreja Nossa Senhora de Fátima, a Rita e Evelise em especial, as quais a fé muito admiro.

Aos amigos de Rio Claro, amigos de longa data e que acompanharam a minha caminhada deste a época de cursinho, obrigado pela certeza de poder contar, a todo momento e de forma incondicional, com o carinho, compreensão e paciência de vocês.

Às funcionárias da biblioteca e da seção de pós-graduação do IFSC pelo sempre atencioso e simpático atendimento.

Às demais pessoas que, de alguma maneira, contribuíram para a realização deste trabalho.

À FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Another turning point,
a fork stuck in the road.
Time grabs you by the wrist,
directs you where to go.
So make the best of this test,
and don't ask why.
It's not a question,
but a lesson learned in time.

It's something unpredictable,
but in the end it's right.
I hope you had the time of your life.

So take the photographs,
and still frames in your mind.
Hang it on a shelf,
of good health and good time.
Tattoos of memories,
and dead skin on trial.
For what it's worth,
it was worth all the while.

It's something unpredictable,
but in the end it's right.
I hope you had the time of your life.

Time of Your Life
Green Day

RESUMO

A larga banda espectral, característica de pulsos ultracurtos de luz laser, tem possibilitado o controle coerente da interação da luz com a matéria através da manipulação das componentes espectrais da fase do pulso. Esta nova área de pesquisa tem sido responsável por avanços no entendimento e controle de fenômenos foto-induzidos, especialmente no que diz respeito a processos ópticos não lineares. Nesta tese de doutorado, estudamos o controle coerente da absorção de dois fótons (A2F) em compostos orgânicos usando pulsos de femtossegundos. O processo de A2F em derivados de perilenos foi investigado utilizando pulsos com *chirp* linear (máscara de fase quadrática), a partir do monitoramento da fluorescência excitada por dois fótons. A otimização da A2F desses compostos, através da formatação da fase do pulso via algoritmo genético, revelou que pulsos limitados por transformada de Fourier induzem maior A2F. Cálculos de Química Quântica, empregando o formalismo da teoria do funcional densidade, foram utilizados para caracterizar a estrutura eletrônica e determinar as transições permitidas por dois fótons nos derivados de perilenos, fundamentando nossos resultados experimentais. Além disso, estudamos também o controle coerente da A2F de compostos orgânicos aplicando uma máscara de fase senoidal ao pulso. Neste caso, demonstramos que a eficiência do controle depende da posição relativa entre o comprimento de onda central do pulso e da banda de A2F do material. Finalmente, o controle coerente da A2F foi investigado com o uso de uma máscara de fase do tipo degrau. Nossos resultados evidenciam a importância da relação entre a banda espectral do pulso e a largura de linha da A2F do material para atingir o controle da A2F. Em conclusão, os resultados obtidos neste trabalho ajudam a esclarecer aspectos do controle coerente, obtido com pulsos ultracurtos formatados, em sistemas moleculares.

Palavras-chave: Absorção de dois fótons, controle coerente, pulsos ultracurtos, técnicas de formatação de pulsos, cálculos teóricos, simulações.

ABSTRACT

The broad spectral band of ultrashort laser pulses has been used to coherently control the light-matter interaction, by acting on the spectral phase of pulses using the so called pulse shaping methods. This new research area has been held responsible for advances in the understanding and controlling of photo-induced phenomena, especially in nonlinear optics. In this work, we studied the coherent control of two-photon absorption (2PA) processes in organic compounds, employing femtosecond pulses. We investigated the 2PA of perylene derivatives using chirped pulses (quadratic phase mask), by monitoring the two-photon excited fluorescence. Optimization of 2PA in perylene derivatives was achieved by shaping the pulse using a genetic algorithm, which revealed that Fourier transform limited pulses lead to higher 2PA. Quantum chemical calculations, using Density Functional Theory, were carried out to characterize the electronic structure and determine the allowed two-photon transitions of perylene derivatives, backing up our experimental results. Furthermore, we also studied the coherent control of 2PA in organic molecules applying a cosine-like phase mask. In such case, we demonstrated that the control efficiency depends on the detuning between the pulse central wavelength and material's 2PA band. Finally, coherent control of 2PA was explored using a step-like phase mask. Our results indicate that, in this situation, control of 2PA is only attained if a specific ratio between the pulse bandwidth and the 2PA transition bandwidth is used. In conclusion, the results obtained in this work help the understanding of coherent control in molecular systems.

Keywords: Two-photon absorption, coherent control, ultrashort pulses, pulse shaping methods, theoretical calculations, simulations.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Diagrama de níveis de energia ilustrando o processo de A2F. As linhas contínuas representam estados reais do material, e a linha pontilhada representa um estado virtual..... | 40 |
| Figura 2 – Esquema ilustrativo de uma estrutura conjugada..... | 45 |
| Figura 3 – Modificação da distribuição de carga de uma estrutura conjugada..... | 45 |
| Figura 4 – Estrutura molecular dos derivados de perileno tetracarboxílicos (DPTCs) estudados nesse trabalho..... | 46 |
| Figura 5 – Espectros de absorção linear dos derivados de perileno tetracarboxílicos dissolvidos em uma mistura de ácido trifluoracético (10%) em diclorometano..... | 47 |
| Figura 6 – Estrutura molecular dos compostos orgânicos utilizados no estudo do controle coerente do processo de A2F..... | 48 |
| Figura 7 – Espectros de absorção linear do polímero MEH-PPV dissolvido em clorofórmio e dos corantes orgânicos fluoresceína e coumarina 522 dissolvidos em metanol..... | 49 |
| Figura 8 – Espectros da emissão do oscilador de Ti:Safira no modo de operação CW e <i>mode-locking</i> (ML)..... | 53 |
| Figura 9 – Distribuição temporal das componentes de frequência do pulso ultracurto: (a) pulso com <i>chirp</i> linear positivo e (b) pulso com <i>chirp</i> linear negativo.... | 55 |
| Figura 10 – Configuração geométrica da técnica FROG por GSH..... | 59 |
| Figura 11 – Configuração geométrica da técnica FROG por GSH e diagrama esquemático do GRENOUILLE. Imagem retirada da referência 61..... | 60 |
| Figura 12 – Diagrama do sistema de formatação de pulsos via espelho deformável..... | 63 |
| Figura 13 – Representação esquemática de um processo de cruzamento de genes num AG usando codificação binária..... | 66 |
| Figura 14 – Representação esquemática de uma mutação em um único ponto para um AG usando codificação binária..... | 66 |
| Figura 15 – Fluxograma básico de um AG..... | 69 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 16 – Diferentes caminhos possíveis (distintos pares de fótons) que podem satisfazer a energia necessária para a transição..... | 72 |
| Figura 17 – Duração do pulso ultracurto em função da posição do espelho curvo do sistema de formatação com o espelho deformável desligado (plano)..... | 73 |
| Figura 18 – Montagem experimental para monitoramento da intensidade da FEA2F dos DPTCs em função do <i>chirp</i> introduzido ao pulso de excitação..... | 74 |
| Figura 19 – Intensidade da FEA2F dos DPTCs e do sinal de SH para um cristal KDP em função da posição do espelho curvo do sistema de formatação..... | 75 |
| Figura 20 – Diagrama esquemático do processo <i>pump-dump</i> (bombeio-despejo)..... | 76 |
| Figura 21 – Montagem experimental para medida do espectro da FEA2F dos derivados de perilenos em função do <i>chirp</i> introduzido ao pulso ultracurto de excitação..... | 77 |
| Figura 22 – Espectro da FEA2F do composto AzoPTCD em função do <i>chirp</i> linear introduzido ao pulso de excitação..... | 78 |
| Figura 23 – Espectros normalizados da FEA2F em função do <i>chirp</i> do pulso de excitação para os DPTCs..... | 79 |
| Figura 24 – Evolução do parâmetro de aptidão (FEA2F) conforme são criadas novas gerações pelo AG durante processo de otimização. Espelho curvo na posição 9 mm do estágio de translação..... | 81 |
| Figura 25 – Duração temporal do pulso em função da posição do espelho curvo, antes e após os processos de otimização da A2F..... | 82 |
| Figura 26 – Taxa de crescimento da FEA2F e taxa da redução temporal do pulso para os processos de otimização da A2F com condições iniciais distintas (posição do espelho curvo)..... | 83 |
| Figura 27 – Configuração de fase do pulso antes e depois do processo de otimização da A2F para três distintas condições iniciais do pulso: (a) posição 6 mm, (b) posição 7 mm e (c) posição 8 mm do estágio de translação do espelho curvo..... | 84 |

LISTA DE FIGURAS

- Figura 28 – Espectro da FEA2F do composto Monothio BZP antes (inicial) e depois (final) do processo de otimização da A2F com o espelho curvo na posição 7 mm do estágio de translação..... 85
- Figura 29 – Geometria de equilíbrio dos DPTCs em vácuo, obtida via cálculos AM1 e DFT. (a) AzoDPTC, (b) Monothio BZP, (c) PazoDPTC, (d) PhDPTC, (e) BeDPTC e (f) BuDPTC..... 92
- Figura 30 – Orbitais de fronteira dos compostos DPTCs obtidos via cálculos DFT (B3LYP/6-31G(d)). (a) AzoDTCD, (b) Monothio BZP, (c) PazoDPTC, (d) PhDPTC, (e) BeDPTC e (f) BuDPTC..... 94
- Figura 31 – Espectro de A2F do BuDPTC usando as técnicas de varredura-Z: (a) com luz de comprimento de onda discretos e (b) com luz branca. As linhas em vermelho representam as curvas teóricas obtidas pelo ajuste dos espectros experimentais usando o modelo SOS de 4 e 5 níveis, respectivamente..... 103
- Figura 32 – Diagrama das transições via absorção de dois fótons não-degeneradas (distintos pares de fótons) em sistemas atômicos (à esquerda) e moleculares (à direita) controladas pela formatação da fase espectral do pulso..... 111
- Figura 33 – Aparato experimental usado para a formatação do pulso ultracurto e monitoramento do processo de A2F..... 113
- Figura 34 – Modulação da A2F (e GSH) dos compostos investigados (e cristal KDP) obtida varrendo a função de fase senoidal (δ de 0 a 4π rad), para o pulso de femtossegundo centrado em 800 nm com largura de banda de 40 nm (FWHM) e duração temporal de ~ 25 fs. (+) MEH-PPV, (○) fluoresceína, (▲) coumarina 522, (●) BeDPTC, (□) AzoDPTC and (⊕) GSH..... 114
- Figura 35 – Modulação do processo de A2F dos compostos investigados usando pulsos ($\Delta\lambda \sim 40$ nm) centrados em três diferentes comprimentos de onda, 760, 800 and 840 nm. (■) MEH-PPV, (●) fluoresceína, (▲) coumarina 522, (□) BeDPTC, (▼) AzoDPTC e (◆) SHG..... 115

LISTA DE FIGURAS

- Figura 36 – Resultados obtidos nas simulações da modulação da probabilidade de transição via dois fótons (S_2), varrendo uma função de fase senoidal sobre a banda spectral do pulso ($\Delta\lambda \sim 40$ nm) centrada em 800 nm. (●) grupo 1 – representa os compostos MEH-PPV, fluoresceína e coumarina 522. (□) grupo 2 – representa os DPTCs..... 118
- Figura 37 – Resultados obtidos nas simulações da modulação da probabilidade de transição via dois fótons (S_2), varrendo uma função de fase senoidal sobre a banda spectral do pulso ($\Delta\lambda \sim 40$ nm) centrada nos comprimentos de onda 760, 800 e 840 nm. (●) grupo 1 – representa os compostos MEH-PPV, fluoresceína e coumarina 522. (□) grupo 2 – representa os DPTCs..... 119
- Figura 38 – Simulações da modulação da A2F em função da varredura da função de fase degrau ao longo do espectro do pulso de excitação. (a) Sistema atômico (linha de transição estreita, $\Delta\omega_{Sist} = \delta(\omega_0)$); (b) Sistema molecular (banda de transição, $\Delta\omega_{Sist} = \Delta\omega_{2ordem}/3$)..... 123
- Figura 39 – Simulações da modulação da A2F em função da varredura da função de fase espectral degrau. (a) Sistema molecular com $\Delta\omega_{Sist} = 2\Delta\omega_{2ordem}$; (b) Sistema molecular com $\Delta\omega_{Sist} = 8\Delta\omega_{2ordem}$ 124
- Figura 40 – Simulações da modulação da A2F do AzoDPTC (supondo uma largura de linha do estado de 60 nm) em função da varredura da função de fase degrau ao longo do espectro do pulso de excitação. (a) Com o espectro fundamental do pulso centrado em 800 nm. (b) Com o espectro fundamental do pulso centrado em 840 nm..... 125
- Figura 41 – Diagrama do sistema de formatação de pulsos ultracurtos usando o modulador de cristal líquido (SLM)..... 127
- Figura 42 – Comportamento do SLM. (a) Modulação produzida por um pixel no SLM para uma única passagem em 633 nm. (b) Modulação relativa de cada comprimento de onda em relação àquela produzido em 633 nm..... 128

LISTA DE FIGURAS

- Figura 43 – Modulação da intensidade da FEA2F da fluoresceína (linha contínua) e da intensidade do SH gerado em um cristal KDP (linha tracejada), obtida varrendo a função de fase degrau (amplitude π) ao longo do espectro do pulso (banda de 60 nm)..... 130
- Figura 44 – Simulação da modulação da A2F (a) e da GSH (b) em função da varredura da função de fase espectral degrau. (■) Pulso com *chirp* linear residual de 300 fs² (pulso ~ 55 fs). (□) Pulso no limite da transformada de Fourier (*chirp* = 0, pulso ~ 15 fs)..... 131
- Figura 45 – Modulação da intensidade da FEA2F da fluoresceína (linha contínua) e da intensidade do SH gerado em um cristal KDP (linha tracejada), obtida varrendo a função de fase degrau (amplitude π) ao longo do espectro do pulso usando o SLM. Pulso em uma condição próxima do limite da transformada de Fourier, com largura de banda de 60 nm..... 132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de ajuste do AG..... 69

Tabela 2 – Energia (comprimento de onda) e a força de oscilador f (momento de dipolo de transição) das três primeiras transições via um fóton dos compostos DPTCs calculada em vácuo no nível de teoria TDDFT-B3LYP/6-31+G(d). O comprimento de onda do pico da banda de absorção dos compostos DPTCs dissolvidos em uma mistura de ácido trifluoracético (10%) em diclorometano é também apresentado..... 97

Tabela 3 – Energia (comprimento de onda) e a força de oscilador f (momento de dipolo da transição) das três primeiras transições via um fóton dos compostos DPTCs, no nível de teoria TDDFT-B3LYP/6-31+G(d), considerando o efeito de solvente (modelo PCM). O comprimento de onda do pico da banda de absorção dos compostos DPTCs dissolvidos em uma mistura de ácido trifluoracético (10%) em diclorometano é também apresentado..... 99

Tabela 4 – Parâmetros espectroscópicos obtidos do ajuste do espectro da A2F dos DPTCs usando a aproximação do modelo SOS. ^(a) Espectros obtidos via varredura-Z usando um sistema laser amplificado de femtosegundos (120 fs) e variando o comprimento de excitação usando amplificador óptico paramétrico³⁸; Modelo SOS com diagrama de quatro níveis de energia. ^(b) Espectros obtidos usando a técnica de varredura-Z com luz branca⁷²; Modelo SOS com diagrama de cinco níveis de energia..... 105

Tabela 5 – Energia e probabilidade das transições via dois fótons dos DPTCs e seção de choque de A2F dos estados acessados, obtidos usando a função resposta quadrática (B3LYP/6-31+G(d)). A energia das transições estimadas usando o modelo SOS são também apresentadas, assim como a seção de choque de A2F extraída diretamente do espectro experimental..... 106

SUMÁRIO

| | | |
|-------------------|--|-----------|
| Capítulo 1 | Introdução..... | 29 |
| Capítulo 2 | Introdução à Óptica Não Linear..... | 33 |
| 2.1 | Introdução..... | 33 |
| 2.2 | Interação da luz com a matéria..... | 34 |
| 2.3 | Comportamento óptico não linear..... | 36 |
| 2.4 | Processo de absorção de dois fótons (A2F)..... | 38 |
| Capítulo 3 | Propriedades ópticas de materiais orgânicos..... | 43 |
| 3.1 | Introdução..... | 43 |
| 3.2 | Não linearidade óptica de materiais orgânicos..... | 44 |
| 3.3 | Características estruturais e espectroscópicas dos Derivados de perilenos tetracarboxílicos (DPTCs)..... | 45 |
| 3.4 | Características estruturais e espectroscópicas dos compostos orgânicos coumarina 522, fluoresceína e o polímero MEH-PPV..... | 48 |
| Capítulo 4 | Técnica de formação de pulsos para o controle e otimização do processo de absorção de dois fótons..... | 51 |
| 4.1 | Introdução..... | 51 |
| 4.2 | Pulsos ultracurtos..... | 52 |
| 4.3 | Caracterização de pulsos ultracurtos..... | 56 |
| 4.3.1 | Autocorrelação de pulsos ultracurtos..... | 56 |
| 4.3.2 | Técnica FROG (<i>Frequency-Resolved Optical Gating</i>)..... | 58 |
| 4.4 | Técnica de formação de pulsos via espelho deformável..... | 61 |
| 4.4.1 | Introdução..... | 61 |
| 4.4.2 | Sistema de controle e formação de pulsos ultracurtos..... | 62 |
| 4.4.3 | Algoritmo Genético (AG)..... | 64 |

SUMÁRIO

| | | |
|-------------------|---|------------|
| Capítulo 5 | Investigação do processo de absorção de dois fótons dos DPTCs..... | 71 |
| 5.1 | Introdução..... | 71 |
| 5.2 | Investigação da A2F via fluorescência excitada por dois fótons (FEA2F) usando pulsos com <i>chirp</i> | 72 |
| 5.3 | Otimização da A2F dos DPTCs via formatação da fase espectral do pulso ultracurto..... | 80 |
| | | |
| Capítulo 6 | Cálculos teóricos das transições eletrônicas via absorção de um e dois fótons dos DPTCs..... | 87 |
| 6.1 | Introdução..... | 87 |
| 6.2 | Absorção de um e dois fótons..... | 88 |
| 6.3 | Geometria molecular de equilíbrio dos DPTCs..... | 91 |
| 6.4 | Cálculos de transições via absorção de um fóton..... | 95 |
| 6.5 | Cálculos de transições via absorção de dois fótons..... | 101 |
| 6.6 | Conclusões..... | 107 |
| | | |
| Capítulo 7 | Controle coerente do processo de absorção de dois fótons..... | 109 |
| 7.1 | Introdução..... | 109 |
| 7.2 | Controle do processo da A2F usando uma função de fase espectral senoidal..... | 110 |
| 7.2.1 | Introdução..... | 110 |
| 7.2.2 | Resultados e discussões..... | 112 |
| 7.2.3 | Simulações e discussões..... | 117 |
| 7.3 | Controle do processo da A2F usando uma função de fase espectral degrau..... | 120 |
| 7.3.1 | Introdução..... | 120 |
| 7.3.2 | Simulações e discussões..... | 121 |
| 7.3.3 | Técnica de formatação via modulador de cristal líquido..... | 126 |
| 7.3.4 | Resultados e discussões..... | 129 |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------------|---|------------|
| Capítulo 8 | Conclusões e perspectivas..... | 135 |
| Referências | | 137 |
| Apêndice A | Produção bibliográfica..... | 147 |
| | Artigos em revistas internacionais..... | 147 |

*"Existem apenas duas maneiras de ver a vida:
Uma é acreditar que não existem milagres.
A outra é acreditar que TUDO é um milagre."*

Albert Einstein

Capítulo 1 Introdução

Graças aos avanços tecnológicos na área de pulsos ultracurtos e ao melhor entendimento dos processos envolvidos em sua geração, atualmente é possível gerar pulsos com duração inferior a 30 fs com relativa facilidade.¹ Pulsos ultra-curtos apresentam ampla banda espectral e altas intensidades, o que permite uma variedade de aplicações em óptica não linear² como, por exemplo, microscopia por absorção multi-fotônica,^{3,4} geração de super-contínuo de luz branca⁵ e metrologia de tempo e frequência.^{6,7} Além disso, como resultado da ampla banda espectral de sistemas lasers de femtosegundos (10^{-15} s), técnicas para formatação do pulso foram desenvolvidas a fim de tornar possível o controle e a manipulação da interação da luz com a matéria.^{8,9} Essas técnicas de formatação de pulsos vêm sendo empregadas em métodos de controle de fenômenos quânticos em átomos e moléculas,^{8,9} permitindo se obter avanços no controle e compreensão da interação da luz com a matéria, tornando possível, por exemplo, a manipulação de processos não lineares.

A realização do controle da interação da luz com a matéria foi proposto a duas décadas atrás por Brumer e Shapiro,¹⁰ que sugeriram que dois campos ópticos poderiam ser usados para controlar a foto-dissociação de uma molécula, num esquema análogo a um experimento de interferência com duas fendas, em que o resultado depende da fase relativa entre os dois caminhos. No início dos anos 90, Zewail e colaboradores utilizaram do controle da intensidade e da polarização de pulsos lasers de femtosegundos para acessar dois estados eletrônicos

diferentes da molécula iodeto, em um experimento de excitação e prova (*pump-probe*) via processos multi-fotônicos.¹¹ Pode-se dizer que como resultado desses dois experimentos um novo campo de pesquisa, chamado controle coerente, emergiu. A filosofia desse novo campo de pesquisa é, em poucas palavras, manipular pulsos ultracurto de femtosegundos a fim de projetar um perfil de campo elétrico que torne o pulso de luz especificamente adequado para a interação com um sistema quântico e o controle de um objetivo. Dessa forma, explorando as propriedades de coerência da radiação laser, o controle da interação é então realizado a partir do efeito de interferência quântica intrapulso.

Realizações experimentais do controle coerente de diferentes processos, tais como, ionização e dissociação de moléculas,^{12,13} excitação de fluorescência molecular^{14,15} e absorção multi-fotônica¹⁶⁻²¹ têm sido relatados desde então.

Uma das mais simples e ainda profundamente expressiva demonstração do controle coerente do processo de absorção de dois fótons (A2F) foi o trabalho de Meshulach e Silberberg.¹⁶ Eles apresentaram uma análise teórica e executaram um experimento sobre a A2F em átomos alcalinos excitados por pulsos lasers de femtosegundo formatados no espaço de fase. O efeito mais interessante, e talvez mais surpreendente, desse trabalho foi a demonstração que outros pulsos, além dos limitados por transformada de Fourier (aqueles com a menor largura temporal e, portanto, com a mais alta intensidade), podem maximizar a A2F. Mais tarde foi demonstrado que quando existe um estado intermediário entre os estados fundamental e excitado de uma transição por dois fótons, pulsos formatados no espaço de fase podem produzir uma taxa de A2F até sete vezes maior do que aquela produzida por pulsos limitados por transformada.¹⁸

Uma série de experimentos abordando diferentes aspectos do controle coerente de processos de absorção multi-fotônica em moléculas, com pulsos formatados no espaço de fase, foram realizados por Dantus e colaboradores.^{19,20,22} Entre as inúmeras demonstrações, é interessante mencionar o aperfeiçoamento da seletividade da excitação em microscopia por dois fótons, através da formatação da fase espectral do pulso ultracurto.²⁰ Outra importante contribuição para a área de controle coerente de processos multi-fotônicos foi, certamente, o trabalho de Motzkus *et al.* que relata um experimento sobre a A2F em átomos alcalinos com pulsos formatados no espaço de fase. Nesse trabalho, os autores usaram um algoritmo evolucionário para controlar coerentemente a probabilidade de transição, demonstrando tanto o aumento quanto a redução da probabilidade.^{23,24}

Tendo como motivação as vantagens da utilização do controle coerente para a exploração/aplicação de processos ópticos não lineares, assim como a possibilidade de obter um melhor entendimento dos mecanismos responsáveis pelo comportamento não linear, este trabalho tem como objetivo investigar o controle coerente do processo de A2F de compostos orgânicos via formatação da fase espectral de pulsos de femtosegundos.

O presente trabalho é apresentado como segue: no Capítulo 2 fazemos uma breve introdução dos fundamentos da óptica não linear e das propriedades não lineares de materiais orgânicos. Então, abordamos de forma mais específica a absorção de dois fótons (A2F), o processo não linear central do trabalho realizado. No Capítulo 3 descrevemos as características estruturais e espectroscópicas dos compostos orgânicos estudados, os derivados de perilenos tetracarboxílicos (DPTCs) e os compostos fluorescentes MEH-PPV, coumarina 522 e fluoresceína.

O Capítulo 4 é dedicado à descrição das características básicas dos pulsos ultracurtos de femtosegundos, e as técnicas empregadas para a caracterização e formatação do pulso ultracurto. Descrevemos a difícil tarefa de determinar a duração temporal de pulsos ultracurtos via autocorrelação²⁵ e, em seguida, a técnica FROG (*Frequency-Resolved Optical Gating*),^{26,27} que permite uma completa caracterização no espaço de tempo e frequência de pulsos ultracurtos, e o dispositivo GRENOUILLE²⁸ utilizado nesse trabalho. Na parte final do capítulo descrevemos a técnica de formatação de pulsos via espelho deformável,²⁹ utilizada para realizar o controle e a otimização do processo de A2F a partir da manipulação da fase espectral do pulso ultracurto.

No Capítulo 5 descrevemos a investigação do processo de A2F dos DPTCs utilizando pulsos ultracurtos com *chirp* linear, e sua otimização via formatação da fase espectral do pulso ultracurto. A investigação do processo de A2F foi realizada analisando a intensidade e o espectro da fluorescência excitada via absorção de dois fótons (FEA2F) em função do *chirp* linear introduzido ao pulso. O processo de otimização da A2F foi realizado empregando nossa técnica de formatação de pulsos em conjunto com um algoritmo do tipo evolucionário, o algoritmo genético (AG),^{64,65} usando a intensidade da FEA2F como sinal de realimentação (*feedback*).

O Capítulo 6 descreve o estudo teórico das transições eletrônicas via absorção de um e dois fótons dos DPTCs. A fim de melhor entender o processo de A2F dos DPTCs, realizamos cálculos teóricos utilizando métodos de Química Quântica. Numa etapa inicial, um estudo do processo de absorção de um fóton (A1F) foi realizado utilizando o método TDDFT (*Time-*

Dependent Density Functional Theory).³⁰⁻³² O estudo teórico do processo de A2F dos DPTCs foi realizado usando o método da função resposta de segunda ordem (quadrática),³³⁻³⁵ implementada no formalismo DFT.^{36,37} Os resultados teóricos foram comparados com os resultados experimentais obtidos através da técnica de varredura-Z com pulsos de 120 fs³⁸ e de luz branca.³⁹

No Capítulo 7 apresentamos a investigação do controle coerente do processo de A2F dos compostos orgânicos fluorescentes, através da formatação da fase espectral do pulso ultracurto usando funções de fase definidas, visando analisar de que forma as diferenças observadas no controle do processo de A2F estão relacionadas as distintas características espectroscópicas dos compostos. Considerando o efeito do comprimento de onda central do pulso sobre o controle da A2F utilizando uma função de fase do tipo senoidal, pudemos determinar quais fatores afetam a eficiência do controle coerente. Apresentamos também os resultados obtidos no estudo do controle da A2F utilizando uma função de fase do tipo degrau. Nossos resultados mostram quais são as condições necessárias para a realização do controle coerente em compostos orgânicos empregando este tipo de máscara de fase.

No Capítulo 8 apresentamos as conclusões finais e as perspectivas para uma possível continuidade desse trabalho.

"Homem algum jamais foi grande sem um toque de inspiração Divina."

Cícero

Capítulo 2 Introdução à Óptica Não Linear

2.1 Introdução

Óptica não linear é o ramo da óptica responsável pelo estudo de fenômenos que ocorrem como uma consequência da modificação das propriedades ópticas de um meio quando este interage com luz de alta intensidade. Tipicamente, somente luz laser é suficientemente intensa para modificar as propriedades ópticas de um meio material.

Neste capítulo desenvolvemos uma descrição semi-quantitativa da interação da luz com a matéria, baseada nas equações constitutivas que descrevem a interação. Esta descrição será usada como base para o entendimento dos processos ópticos absorcivos lineares e não lineares importantes dentro do contexto do trabalho realizado.

2.2 Interação da luz com a matéria

Materiais moleculares, tais como cristais orgânicos, corantes orgânicos ou sólidos poliméricos, são geralmente não condutores e não magnéticos, e seus elétrons estão fortemente ligados aos núcleos. Nestes materiais, a interação da luz com a matéria é tratada como um dielétrico sujeito a um campo elétrico oscilante. Esta aproximação é muitas vezes denominada como aproximação de dipolo, uma vez que a distribuição de carga induzida na molécula pelo campo em muito se aproxima a de um dipolo induzido. O campo elétrico aplicado polariza as moléculas do meio, deslocando suas cargas da posição de equilíbrio e induzindo um momento de dipolo μ_{ind} dado por:

$$\mu_{ind} = -e \cdot r \quad (1)$$

onde e é a carga eletrônica do elétron e r o deslocamento induzido pelo campo. A polarização volumétrica total P , resultante desse dipolo induzido, pode ser escrita como⁴⁰

$$P = -N \cdot e \cdot r \quad (2)$$

onde N é a densidade eletrônica do meio.

O campo elétrico dentro do meio material é reduzido pela polarização que se opõe ao campo externamente aplicado por um fator de $1/\epsilon$, onde ϵ é a permissividade elétrica do meio. Se a intensidade do campo elétrico aplicado é relativamente baixa, muito menor que a intensidade do campo inter-atômico, a polarização induzida no meio possui uma dependência linear com o campo elétrico aplicado. Esta dependência pode ser expressa em termos da susceptibilidade linear $\chi^{(1)}$ como^{40,41}

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \cdot \vec{E} \quad (3)$$

onde a constante de proporcionalidade está relacionada à permissividade elétrica por^{40,41}

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi^{(1)} \quad (4)$$

estando ambas as equações no sistema de unidades *esu*.

A susceptibilidade $\chi^{(1)}$ é um tensor de segunda ordem que relaciona todas as componentes do vetor polarização a todas as componentes do vetor campo elétrico. Ela contém todas as informações sobre o meio necessárias para relacionar a polarização em uma direção particular às várias componentes cartesianas do vetor campo elétrico em uma direção arbitrária.

As propriedades ondulatórias da luz são descritas por um campo eletromagnético oscilante. A natureza oscilatória do campo elétrico de cada componente espectral da luz pode ser descrita no domínio temporal como um campo elétrico propagante, $\vec{E}(r, t)$, que varia no espaço e no tempo. Conseqüentemente, a resposta do material, expressa pela sua polarização \vec{P} , relacionada à susceptibilidade linear $\chi^{(1)}$, é também dependente do tempo e do espaço. Alternativamente, a natureza oscilatória do campo elétrico de cada componente espectral da luz pode também ser descrita no domínio da frequência, onde então o campo elétrico $\vec{E}(\omega, k)$ é descrito por sua frequência de oscilação ω e seu vetor de onda k . Ambas as representações são convenientes para entendermos vários aspectos do comportamento óptico de um meio material.

No regime de baixa intensidade de luz, a permissividade elétrica $\varepsilon(\omega)$ de um meio óptico na frequência ω do campo interagente está relacionada à susceptibilidade óptica linear $\chi^{(1)}(\omega)$ por uma equação análoga à eq. (4) e, portanto, descreve a resposta óptica linear do meio. Fenômenos como absorção e refração da luz são explicados por esta relação. A resposta óptica de um meio é representada, equivalentemente, por seu índice de refração complexo n_c . Para um meio isotrópico temos:⁴⁰

$$n_c^2(\omega) = \varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi^{(1)}(\omega) \quad (5)$$

O índice de refração de um meio e, portanto, a permissividade elétrica, é uma quantidade complexa devido às ressonâncias em moléculas e sólidos que estão associadas com movimentos eletrônicos e nucleares. Por exemplo, próximo a uma ressonância correspondendo a uma absorção eletrônica o índice de refração complexo é dado por:^{40,41}

$$n_c(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (6)$$

A parte real de n_c , conhecida como o índice de refração (n), descreve o comportamento refrativo do meio, enquanto a parte imaginária, conhecida como o coeficiente de absorção (k), descreve a absorção da luz pelo meio material dielétrico. Como podemos observar através da eq. (6), o comportamento refrativo e absorcivo de um meio óptico linear possui uma dependência com a frequência da luz sendo, porém, independente da intensidade do campo elétrico \vec{E} da luz incidente.

2.3 Comportamento óptico não linear

Quando um meio é sujeito a um campo elétrico intenso, como o de um pulso de luz laser, a resposta da polarização do meio não é mais adequadamente descrita pela eq. (3). Supondo que a intensidade do campo elétrico da luz não seja desprezível quando comparado com a do campo inter-atômico, a polarização induzida no meio passa a ser melhor descrita através de uma expansão em série de potências do campo \vec{E} :^{40,42,43}

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots \quad (7)$$

Na eq. (7), as quantidades $\chi^{(2)}(\omega)$ e $\chi^{(3)}(\omega)$ são conhecidas como susceptibilidades ópticas não lineares de segunda e terceira ordem, respectivamente. A susceptibilidade $\chi^{(2)}$ é um tensor de terceira ordem que relaciona parte da polarização ao termo quadrático do campo elétrico \vec{E} na expansão, e sua magnitude descreve a intensidade dos processos ópticos não lineares de segunda ordem. Similarmente, a susceptibilidade $\chi^{(3)}$ é um tensor de quarta ordem que relaciona parte da polarização ao termo cúbico do campo elétrico \vec{E} , e sua magnitude descreve a intensidade dos processos ópticos não lineares de terceira ordem, e assim por diante para os termos de ordens mais altas.

As eqs. (3) e (7) consideram que a polarização apresentada pelo meio material no tempo t depende apenas do valor instantâneo da intensidade do campo elétrico aplicado, o que significa supor que o meio responde instantaneamente ao campo elétrico aplicado. Além disso, a suposição de que o meio material responde instantaneamente ao campo elétrico também implica que, através das relações de Kramers-Kronig, o meio material não apresenta perda e dispersão.⁴³

Devido aos processos de ordens mais altas serem difíceis de serem observados na maioria dos meios materiais, limitaremos nossas discussões aos efeitos de segunda e terceira ordem, os quais incluem os efeitos não lineares abordados neste trabalho. Dessa forma, podemos reescrever a eq. (7) como:

$$\vec{P} = \chi_{eff} \vec{E} \quad (8)$$

que é análoga à eq. (3). Porém, χ_{eff} é dependente da intensidade do campo elétrico \vec{E} , o que traz conseqüências importantes para as ondas ópticas. Trocando $\chi^{(1)}$ por χ_{eff} na eq. (5), observamos que o índice de refração complexo n_c torna-se dependente da intensidade do campo elétrico \vec{E} da luz.

Efeitos ópticos não lineares são “não lineares” no sentido que ocorrem quando a resposta do meio ao campo elétrico da luz incidente depende de uma maneira não linear com a intensidade do campo. A manifestação do comportamento não linear pode ser claramente observada substituindo $E(z,t)=E_0 \cos(\omega t - kz)$ na eq. (7). Isto nos fornece:

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t - kz) + \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t - kz) \quad (9)$$

Usando identidades trigonométricas adequadas para $\cos^2(\theta)$ e $\cos^3(\theta)$, podemos reescrever esta equação como:

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 [1 + \cos(2\omega t - 2kz)] + \chi^{(3)} E_0^3 \left[\frac{3}{4} \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{4} \cos(3\omega t - 3kz) \right] \quad (10)$$

A eq. (10) claramente mostra a presença de novas componentes de frequências devido a polarização não linear. O termo de primeira ordem provoca uma resposta do meio material na frequência ω , que é a polarização linear. O termo de segunda ordem dá origem a uma contribuição independente da frequência e outra na frequência 2ω . O primeiro sugere que uma polarização constante (*DC*) deve aparecer num material não linear de segunda ordem quando ele é apropriadamente irradiado. Este fenômeno é denominado retificação óptica. O outro termo corresponde a geração de segundo harmônico. O termo de terceira ordem provoca respostas do meio material nas frequências 3ω e ω . O termo na frequência 3ω correspondente a um processo de geração do terceiro harmônico do campo aplicado, que no âmbito da mecânica quântica pode ser entendido como a destruição de três fótons de frequência ω e a conseqüente criação de um outro com frequência 3ω . O termo na frequência ω , relativo ao processo de terceira ordem na eq. (9), descreve uma contribuição não linear para a polarização na mesma frequência do campo incidente. Este termo introduz uma contribuição não linear ao índice de refração e o coeficiente de absorção experimentado por uma onda óptica na frequência ω ao propagar-se pelo meio.^{40,42,43}

Como pode se notar dessa breve discussão, os termos pares e ímpares na expansão da polarização conduzem a tipos fundamentalmente diferentes de respostas não lineares. Apesar de não demonstrado, é importante comentar que contribuições de termos não lineares de segunda e terceira ordem a polarização induzida no meio dependem de suas propriedades de simetria. Uma contribuição de $\chi^{(2)}$ só pode ocorrer em meios não-centrosimétricos, enquanto que contribuições de $\chi^{(3)}$ podem ocorrer em meios sem nenhuma simetria especial.^{40,42,43}

2.4 Processo de absorção de dois fótons (A2F)

Nesta seção apresentamos uma breve análise do processo de absorção de dois fótons (A2F), o processo não linear objeto de estudo do trabalho realizado. Neste processo, dois fótons são simultaneamente absorvidos, excitando um sistema material. As energias combinadas desses fótons deve ser maior ou igual a diferença de energia entre os estados envolvidos na transição. Com isto, a absorção do material passa a ser descrita com a contribuição adicional de um termo

de absorção, que só aparece quando a densidade de fótons por unidade de tempo é extremamente alta. Ou seja, além do coeficiente de absorção linear, α_0 , surge o coeficiente de absorção de dois fótons, conhecido como β ou α_2 . A absorção total do material passa então a ser escrita da seguinte forma:⁴²⁻⁴⁵

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I \quad (11)$$

Essa não linearidade absorciva está relacionada ao termo de terceira ordem da polarização induzida no meio e, portanto, a susceptibilidade óptica não linear de terceira ordem, $\chi^{(3)}$. A relação entre o coeficiente de absorção de dois fótons β e a parte imaginária de $\chi^{(3)}$ é dada por:⁴²⁻⁴⁵

$$\text{Im}[\chi^{(3)}] = \frac{n_0^2 \epsilon_0 c^2}{\omega} \beta \quad (12)$$

Da mesma forma que ocorre para o coeficiente de absorção linear ou de um fóton, existe uma quantidade definida como seção de choque de A2F, σ_2 , relacionada com o coeficiente de A2F, dada por:⁴³⁻⁴⁵

$$\beta = \frac{\sigma_2 N_0}{\hbar \omega} \quad (13)$$

onde N_0 é a quantidade de moléculas, íons ou átomos que podem ser excitados via A2F para um estado de maior energia. Um diagrama de níveis de energia pode ser usado para ilustrar o processo de absorção simultânea de dois fótons,⁴⁶ Fig. 1.

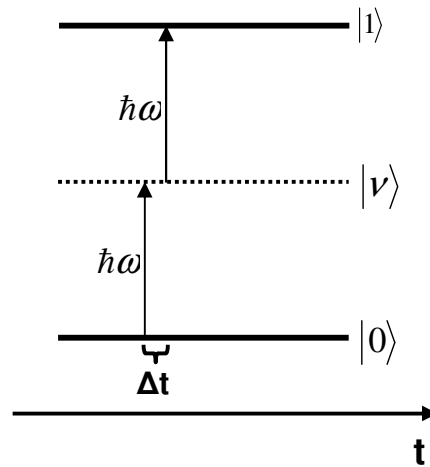


Figura 1 – Diagrama de níveis de energia ilustrando o processo de A2F. As linhas contínuas representam estados reais do material, e a linha pontilhada representa um estado virtual.

Neste diagrama, os estados reais $|0\rangle$ e $|1\rangle$ são representados por linhas sólidas, enquanto a linha pontilhada representa o estado intermediário virtual $|\nu\rangle$, que surge da interação do campo eletromagnético da luz com o material. O eixo do tempo ilustra a possibilidade de os dois fótons absorvidos no processo estarem defasados entre si por um certo intervalo de tempo. Esse atraso é dado pelo princípio da incerteza de Heisenberg,⁴⁷ e está relacionado com a quantidade dada por $\hbar/\Delta E$, sendo ΔE a diferença de energia entre o estado virtual e o estado real.⁴³ Em outras palavras, o processo de A2F não precisa ser verdadeiramente instantâneo, desde que ocorra dentro do intervalo de tempo permitido pelo princípio da incerteza. Outra característica vinda do princípio da incerteza e da flutuação do estado virtual em energia é o aumento do intervalo de tempo entre as duas absorções. A proximidade em energia entre o estado virtual e o primeiro estado excitado real faz com que o denominador ΔE seja menor, aumentando assim o intervalo de tempo permitido entre as absorções.

A seção de choque de A2F (σ_2) é muitas ordens de grandeza menor do que a seção de choque do processo de absorção de um fóton. Assim, o processo de A2F torna-se importante, considerando que a frequência da luz incidente esteja fora da região de absorção linear (absorção de um fóton) do material, a medida em que a intensidade de luz incidente aumenta, como podemos observar pela eq. (11).

O processo de A2F vem sendo intensivamente estudado e, graças a evolução dos sistemas lasers e a manipulação da estrutura molecular de materiais orgânicos (engenharia molecular), tem encontrado aplicação na produção de novas tecnologias, tais como memórias ópticas via A2F,⁴⁸ imagens via fluorescência excitada por dois fótons,⁴⁹ fotopolimerização via dois fótons,⁵⁰ terapia fotodinâmica para tratamento de câncer,⁵¹ entre outras.

“If you think you can do a thing or think you can't do a thing, you're right.”

Henry Ford

Capítulo 3 Propriedades ópticas de materiais orgânicos

3.1 Introdução

Nos últimos anos, materiais orgânicos surgiram como uma promissora classe de materiais com potenciais aplicações em fotônica, principalmente no que diz respeito a dispositivos ópticos não lineares. Estes materiais oferecem grande flexibilidade para a otimização da resposta óptica não linear através da manipulação de sua estrutura, possibilitando a engenharia molecular de novos compostos. Contudo, para que esse processo de engenharia molecular seja eficiente, torna-se necessário a investigação das propriedades ópticas não lineares (ONL), em contraposição com mudanças na estrutura molecular dos compostos, o que pode vir a definir estratégias que permitam a obtenção de moléculas com não linearidades tão intensas que possam ser utilizadas em dispositivos fotônicos como, por exemplo, limitadores ópticos,⁵² chaves ópticas,⁴⁰ fotopolimerização via dois fótons,⁵⁰ microscopia por dois fótons,⁵³ etc.

Neste capítulo, faremos uma breve discussão quanto a origem da não linearidade óptica apresentada por materiais orgânicos. Em seguida, descrevemos as características estruturais e espectroscópicas dos derivados de perilenos tetracarboxílicos (DPTCs), do polímero MEH-PPV e dos corantes orgânicos coumarina 522 e fluoresceína.

3.2 Não linearidade óptica de materiais orgânicos

Materiais orgânicos representam uma importante classe de materiais ópticos não lineares, pois oferecerem oportunidades únicas tanto para pesquisa básica quanto aplicada.⁴⁰ Por se tratarem de materiais moleculares, são formados por unidades moleculares ligadas quimicamente que podem interagir fracamente entre si no volume (*bulk*) através de interações do tipo Van der Waals. A resposta óptica não linear dos materiais orgânicos, na presença do campo elétrico intenso da luz laser, deve-se principalmente a forte deformação das nuvens eletrônicas de cada molécula. Este comportamento é diferente daquele apresentado por materiais inorgânicos, cujas propriedades ópticas não lineares estão associadas as fortes interações entre seus constituintes.

Os compostos orgânicos exibem dois tipos diferentes de ligações entre seus constituintes: ligações σ e ligações π .⁴⁰ Uma ligação do tipo σ é formada por uma sobreposição de dois orbitais atômicos s . Esta ligação é altamente direcionada, e normalmente está ao longo do eixo intermolecular. Uma ligação simples formada por um átomo de carbono é sempre do tipo σ . Já as ligações do tipo π são formadas por uma sobreposição dos orbitais transversais $2p$ de dois átomos quimicamente envolvidos. Uma vez que cada átomo de carbono pode fazer um máximo de quatro ligações envolvendo um orbital $2s$ e três orbitais $2p$, ele pode formar ligações múltiplas em que uma ligação é do tipo σ e as ligações remanescentes são do tipo π .

Uma classe distinta de materiais orgânicos é aquela que apresenta estrutura conjugada, ou seja, que envolve ligações simples e múltiplas alternadas entre átomos de carbono adjacentes,⁴⁰ conforme ilustra a Fig. 2. As estruturas conjugadas permitem que os elétrons π se desloquem ao longo do comprimento da molécula. Essa deslocalização faz com que a distribuição de elétrons seja altamente deformável na presença de campos elétricos intensos, o que torna possível induzir, nesse tipo de material, não linearidades ópticas mesmo quando o campo elétrico interagente está fora da região de ressonância do material, isto é, nas regiões de transparência óptica.

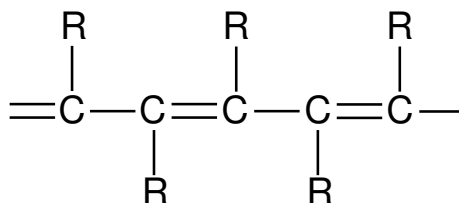


Figura 2 – Esquema ilustrativo de uma estrutura conjugada.

As estruturas conjugadas apresentam modificações de suas distribuições de cargas quando excitadas por luz. Isto ocorre porque o estado excitado apresenta uma transferência dos elétrons π para os átomos adjacentes, a qual proporciona uma separação de cargas ao longo da cadeia molecular. Essa mudança da distribuição da densidade de elétrons π , na maioria dos casos de compostos orgânicos, é responsável pelas propriedades ópticas não lineares do material. Na Fig. 3 apresentamos uma ilustração de uma estrutura conjugada interagindo com a luz, formando uma nova distribuição de cargas ao longo da sua cadeia.⁴⁶

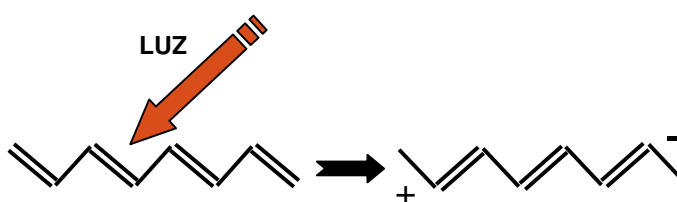


Figura 3 – Modificação da distribuição de carga de uma estrutura conjugada.

3.3 Características estruturais e espectroscópicas dos derivados de perilenos tetracarboxílicos (DPCTs)

Derivados de perilenos tetracarboxílicos (DPCTs) são materiais orgânicos conjugados, cujas propriedades ópticas e elétricas vem sendo exploradas para aplicações em semicondutores orgânicos, fotocondutores, fotoreceptores e meios ativos para lasers.⁵⁴⁻⁵⁶ No entanto, apenas recentemente passaram a ter suas propriedades ópticas não lineares investigadas.⁵⁷ Além de possuírem altas não linearidades ópticas, estes materiais são bastante estáveis quimicamente e

apresentam alta fluorescência, mesmo quando a excitação é feita via absorção de dois fótons (A2F), o que os credencia para aplicações tanto em microscopia por A2F quanto em lasers excitados por A2F.

Neste trabalho, buscamos estudar a otimização e controle do processo da A2F de seis diferentes DPTCs. Os compostos estudados neste trabalho são: bis (n-butilimido) perileno (BuDPTC), bis (benzimidazo) perileno (AzoDPTC), bis (benzimidazo) thioperileno (Monothio BZP), bis (phenetilimido) perileno (PhDPTC), bis (benzylimido) perileno (BeDPTC) e n-pentilimido-benzimidazo perileno (PazoDPTC), cujas estruturas moleculares são apresentadas na Fig. 4. Os compostos foram sintetizados e fornecidos pelo Grupo de Materiais e Ciências das Superfícies da Universidade de Windsor (Canadá) chefiado pelo Prof. Dr. Ricardo F. Aroca.⁵⁵

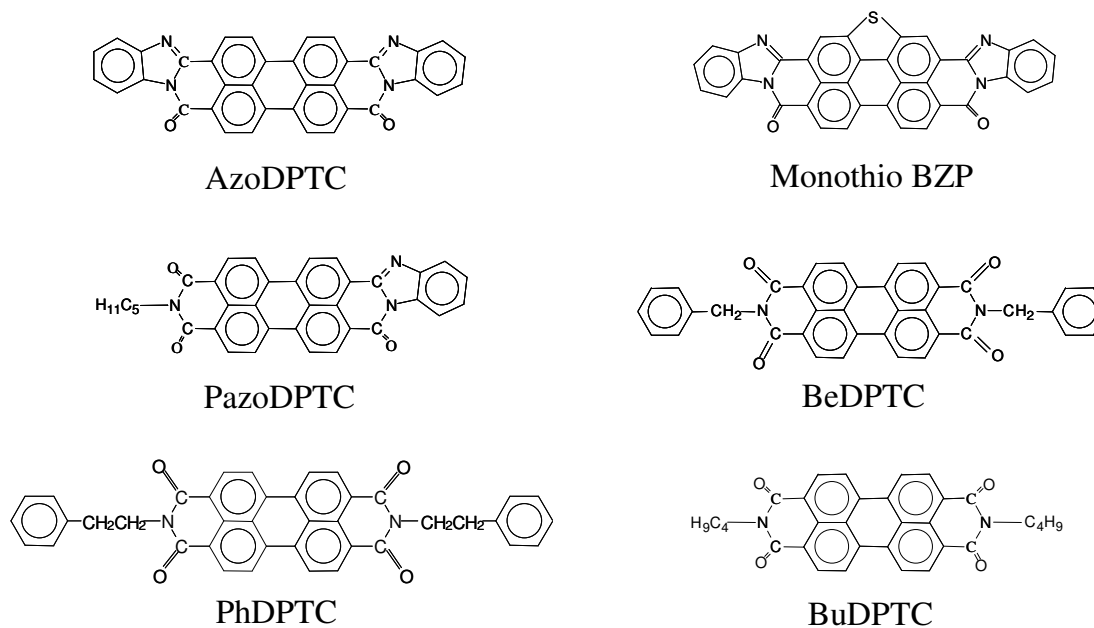


Figura 4 – Estrutura molecular dos derivados de perileno tetracarboxílicos (DPTCs) estudados nesse trabalho.

Como pode ser observado pela Fig. 4, os DPTCs apresentam uma região central conjugada (pontes π) a qual são ligados, simétrica ou assimetricamente, radicais com características mais doadoras ou aceitadores de carga. Além disso, para algumas dessas estruturas a presença do grupo lateral possibilita o aumento da conjugação efetiva da molécula. Este é o caso dos compostos AzoDPTC e Monothio BZP que, portanto, devem apresentar uma maior não linearidade óptica. Desta forma, estes compostos possuem estruturas em acordo com uma das

estratégias de engenharia molecular recentemente proposta, e que vem sendo intensamente investigada a fim de obter materiais que exibam processos de A2F mais intensos. Suas estruturas apresentam um região central conjugada, com radicais doadores ou aceptadores de carga simetricamente dispostos (D- π -D, D- π -A, A- π -A), uma configuração que tende a resultar em processos de A2F mais intensos devido a maior deslocalização da carga na presença do campo óptico.⁵⁸

Além desses aspectos, a simetria das moléculas também deve impor restrições sobre os processos de A2F. Como se sabe, existem diferentes regras de seleção para os processos da absorção de um e dois fótons.⁵⁹ Transições proibidas por um fóton são, em princípio, permitidas por dois fótons para moléculas simétricas e vice-versa. No caso de moléculas assimétricas, essa regra de seleção é relaxada.

Na Fig. 5 apresentamos os espectros de absorção na região UV-Vis dos DPTC investigados neste trabalho. Os espectros foram obtidos com um espectrômetro Cary 17, com as amostras acondicionadas em uma cubeta de quartzo com 2 mm de caminho óptico. É importante mencionar que os compostos são completamente transparente na região do infravermelho próximo, onde se encontra a banda espectral dos pulsos ultracurtos de femtosegundos que são empregados para a excitação e controle do processo de A2F.

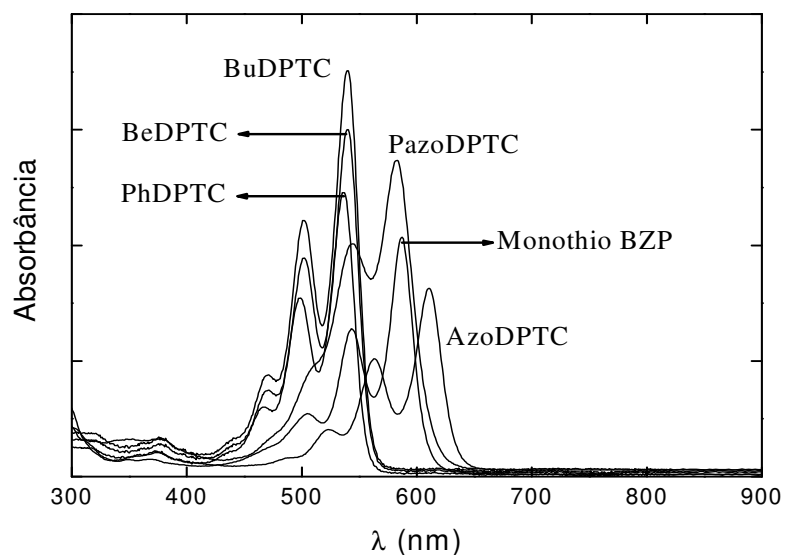


Figura 5 – Espectros de absorção linear dos derivados de perileno tetracarboxílicos dissolvidos em uma mistura de ácido trifluoracético (10%) em diclorometano.

Descreveremos o espectro não linear dos DPTCs no Capítulo 6, onde então compararemos os espectros de A2F obtidos experimentalmente com resultados teóricos obtidos via métodos de Química Quântica. Esta informação será importante para a discussão dos resultados obtidos no estudo do controle coerente do processo de A2F desses compostos.

3.4 Características estruturais e espectroscópicas dos compostos orgânicos coumarina 522, fluoresceína e o polímero MEH-PPV.

Além dos DPTC, apresentados na seção anterior, investigamos também o controle coerente do processo de A2F em outros compostos orgânicos, cujas propriedades não lineares já são bem estabelecidas. São eles: o polímero conjugado MEH-PPV e os corantes orgânicos fluoresceína e coumarina 522. Embora o processo de A2F desses materiais já tenha sido investigado, eles ainda não foram empregados em estudos de controle coerente. As estruturas moleculares desses compostos são apresentadas na Fig. 6.

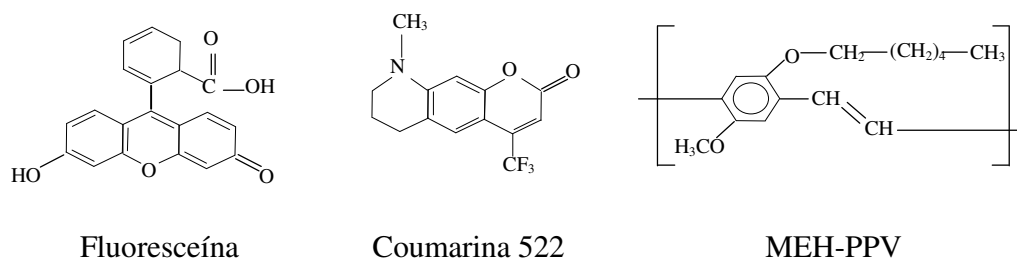


Figura 6 – Estrutura molecular dos compostos orgânicos utilizados no estudo do controle coerente do processo de A2F.

A escolha desses compostos para enriquecer nossa investigação acerca do controle coerente do processo de A2F em moléculas orgânicas se baseou, principalmente, nas distintas posições de suas bandas de absorção linear. Os espectros de absorção do polímero MEH-PPV e dos corantes fluoresceína e coumarina 522, obtidos com o espectrômetro Cary 17, são apresentados na Fig. 7.

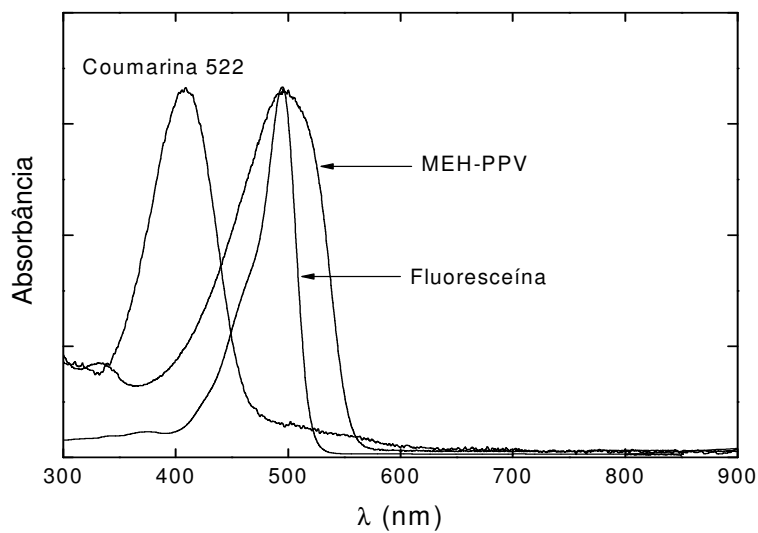


Figura 7 – Espectros de absorção linear do polímero MEH-PPV dissolvido em clorofórmio e dos corantes orgânicos fluoresceína e coumarina 522 dissolvidos em metanol.

Uma breve descrição dos espectros de A2F desses compostos será apresentada ao longo da discussão dos resultados obtidos no estudo do controle do processo de A2F no Capítulo 7.

*“...Desconfie do destino e acredite em você.
Gaste mais horas realizando que sonhando,
fazendo que planejando, vivendo que esperando.
Porque embora quem quase morre esteja vivo,
quem quase vive já morreu.”*

Luis Fernando Veríssimo

Capítulo 4 Formatação de pulsos para o controle e otimização do processo de absorção de dois fótons

4.1 Introdução

Neste capítulo descrevemos o sistema laser de femtosegundos e o aparato experimental utilizados para realizar o controle e otimização do processo de absorção de dois fótons (A2F) dos compostos apresentados no Capítulo 3.

Descrevemos inicialmente o sistema laser utilizado nesse trabalho e as características dos pulsos ultracurtos, que são de suma importância para a realização desse trabalho. Em seguida, descrevemos as técnicas utilizadas para a caracterização dos pulsos ultracurtos. Apresentamos então a técnica da autocorrelação, que permite medir a duração temporal do pulso, e em seguida a técnica de FROG (*Frequency-Resolved Optical Gating*) e o dispositivo GRENOUILLE, que permitem uma caracterização mais ampla do pulso ultracurto, fornecendo, por exemplo, informação quanto a fase de suas componentes espectrais.

Na terceira e última parte do capítulo, apresentamos a técnica de formatação de pulsos via espelho deformável implantada em nosso laboratório,²⁹ descrevendo de forma sucinta os aspectos teóricos do programa evolucionário (algoritmo genético) utilizado para a otimização e controle do processo de A2F.

4.2 Pulsos ultracurtos

Para a realização da otimização e controle do processo de A2F, utilizamos um sistema laser de pulsos ultracurtos que fornece pulsos sintonizáveis em torno do 790 nm, que opera numa taxa de repetição de aproximadamente 80 MHz, fornecendo uma potência média de aproximadamente 400 mW e pulsos com energia de ~5 nJ. O sistema pode gerar pulsos ultracurtos com uma largura do perfil de intensidade espectral à meia altura (*Full Width at Half Maximum* – FWHM) de aproximadamente 60 nm (largura da banda espectral). Para esta largura espectral o correspondente limite da transformada de Fourier para a largura do perfil temporal à meia altura é aproximadamente 15 fs, para pulsos com perfil temporal supostamente Gaussiano.

O sistema é constituído por um oscilador laser de Ti:Safira (oscilador laser *mode-locking* – kit Kapteyn & Murnane) e seu laser de bombeio (Verdi 5 W – *Coherent* – 532 nm). O oscilador laser de Ti:Safira pode operar tanto no modo CW (*continuous wave*) quanto no modo *mode-locking* (travamento de modos). Na Fig. 8 apresentamos os espectros de emissão do sistema laser em seus dois modos de operação.

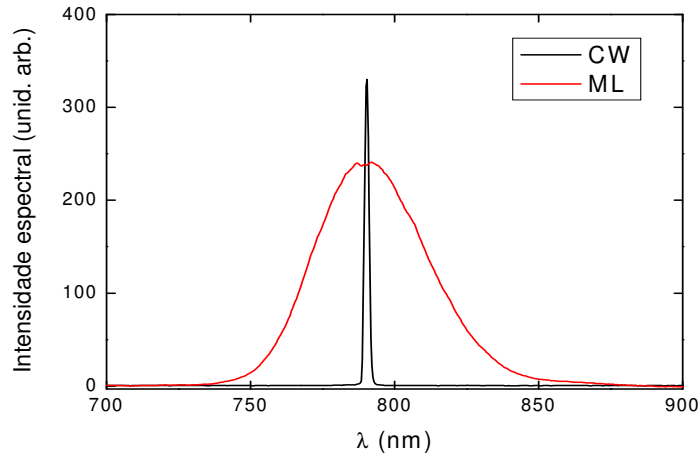


Figura 8 – Espectros da emissão do oscilador de Ti:Safira no modo de operação CW e *mode-locking* (ML).

As características e propriedades dos pulsos ultracurtos são os aspectos mais relevantes para a realização desse trabalho, uma vez que o estudo da otimização e controle do processo de A2F é realizado através de sua formatação. Uma das principais características de um pulso óptico é a sua velocidade de grupo, a qual indica a velocidade de propagação do pulso. O atraso sofrido pelas diferentes componentes espectrais do pulso ao se propagar por um meio dispersivo altera a velocidade de grupo do pulso, alteração esta descrita pela dispersão da velocidade de grupo (GVD – *group velocity dispersion*). A GVD (τ_g) é a taxa com a qual a velocidade de grupo (v_g) muda em função da frequência (ω), ou seja, $\tau_g = dv_g/d\omega$. Um pulso ultracurto possui larga banda espectral e, portanto, ao atravessar um meio dispersivo suas componentes espectrais sofrem atrasos diferentes. Esse atraso entre as componentes espectrais faz com que a envoltória temporal (duração temporal) do pulso se altere.

O efeito dispersivo de um meio sobre a pulso é analisado a partir da fase acumulada por suas componentes espectrais, que pode ser representada por uma expansão em série de Taylor em torno da frequência central ω_0 :

$$\Phi(\omega) = \Phi(\omega_0) + \left. \frac{d\Phi}{d\omega} \right|_{\omega_0} (\omega - \omega_0) + \left. \frac{1}{2} \frac{d^2\Phi}{d\omega^2} \right|_{\omega_0} (\omega - \omega_0)^2 + \left. \frac{1}{6} \frac{d^3\Phi}{d\omega^3} \right|_{\omega_0} (\omega - \omega_0)^3 + \dots \quad (14)$$

O primeiro termo na eq. (14) descreve a fase de ordem zero (ou fase absoluta) e corresponde apenas a um desvio fixo na fase. O segundo termo da expansão é a fase de primeira ordem, que corresponde apenas a um deslocamento no tempo, ou seja, um atraso do pulso. Estes dois primeiros termos não causam nenhum tipo de distorção ao pulso ultracurto.

São os termos de mais alta ordem dessa expansão (eq. 14) que estão relacionados com a distorção do perfil temporal do pulso. Para entender melhor o papel de cada um deles, é interessante recorrer à expansão em série de Taylor da dispersão da velocidade de grupo (τ_g):

$$\tau_g(\omega) = \frac{d\Phi(\omega)}{d\omega} = \left. \frac{d\Phi}{d\omega} \right|_{\omega_0} + \left. \frac{d^2\Phi}{d\omega^2} \right|_{\omega_0} (\omega - \omega_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^3\Phi}{d\omega^3} \right|_{\omega_0} (\omega - \omega_0)^2 + \dots \quad (15)$$

O primeiro termo que causa distorção no perfil temporal do pulso é descrito pelo segundo termo da expansão da dispersão da velocidade de grupo ($d^2\Phi/d\omega^2$). Este termo representa um aumento linear da frequência em função do tempo. Dessa forma, é dito que o pulso possui um *chirp* linear, ou seja, uma varredura de frequência linear ao longo do seu perfil temporal.

Para valores positivos de $d^2\Phi/d\omega^2$, as frequências menores do espectro do pulso sofrem um atraso menor do que as frequências maiores. Nesse caso, as componentes de frequências menores estão temporalmente adiantadas em relação as frequências maiores e, conseqüentemente, tendem para a frente do pulso, enquanto as maiores tendem para a cauda. Quando o valor de $d^2\Phi/d\omega^2$ é negativo o oposto ocorre, ou seja, as componentes de frequências maiores do pulso estão temporalmente adiantadas em relação as frequências menores. Conseqüentemente, nesse caso as componentes de frequência maior tendem para a frente do pulso, enquanto as menores tendem para a cauda. A propagação de um pulso de luz ao longo de um meio material usualmente resulta na introdução de um *chirp* linear positivo. Além disso, das eq. (14) e (15) podemos também observar que, relacionado ao *chirp* linear temos uma fase espectral acumulada pelo pulso descrita por uma função quadrática. A Fig. 9 ilustra a distribuição temporal das componentes de frequência de um pulso ultracurto com *chirp* linear, positivo e negativo.

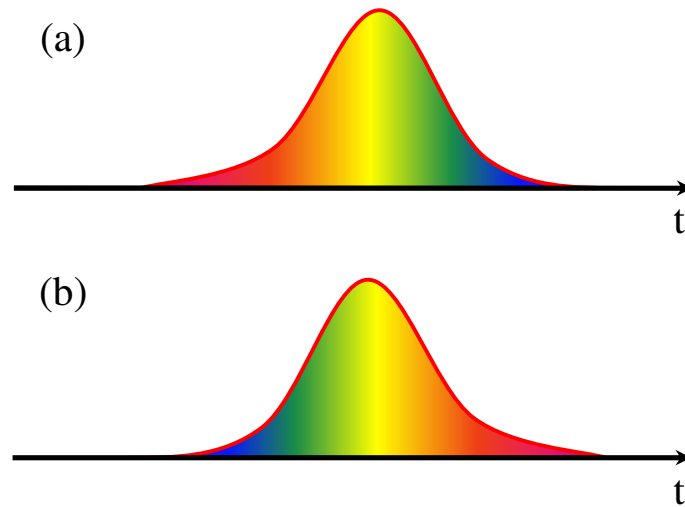


Figura 9 – Distribuição temporal das componentes de frequência do pulso ultracurto: (a) pulso com *chirp* linear positivo e (b) pulso com *chirp* linear negativo.

As características espectrais e temporais de um pulso óptico estão relacionadas através da transformada de Fourier e, portanto, não podem variar independentemente uma da outra. A transformada de Fourier nos fornece uma relação entre a largura temporal do pulso, τ_p , e a largura da sua banda espectral, $\Delta\lambda_p$. Esta relação é descrita pela inequação:^{25,60}

$$\tau_p \cdot \Delta\lambda_p \geq \frac{\lambda^2}{c} \cdot K \quad (16)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo, λ é o comprimento de onda em que o perfil de intensidade espectral do pulso está centrado e K é uma constante numérica cujo valor depende do formato padrão assumido para o perfil temporal do pulso. O caso em que a inequação se torna uma igualdade reserva-se a pulsos sem varredura de frequência (*unchirped*), e é definido como o limite da transformada de Fourier do pulso. Tais pulsos exibem as larguras temporais mais curtas possíveis para uma dada largura de banda espectral.

Dada a ampla banda espectral dos pulsos ultracurtos, o efeito da dispersão, que introduz *chirp* ao pulso, é um fator crítico para o controle da duração temporal do pulso. Como discutiremos mais adiante, este fator também pode afetar a otimização e o controle do processo de A2F via a formatação de fase das componentes espectrais do pulso, uma vez que o *chirp* linear

nada mais é do que uma distribuição de fase quadrática adquirida pelo pulso durante a sua propagação por um meio dispersivo.

4.3 Caracterização de pulsos ultracurtos

4.3.1 Autocorrelação de pulsos ultracurtos

A caracterização do pulso de um sistema laser se dá pela medida de algumas características desse pulso como, por exemplo, sua energia, a largura de sua banda espectral, o perfil de intensidade (formato) do pulso e sua duração temporal. Para pulsos ultracurtos, algumas dessas características podem ser medidas de forma direta como, por exemplo, sua energia e largura de banda espectral. Por outro lado, outras características como sua duração temporal e seu perfil de intensidade necessitam de métodos indiretos para serem determinados.

O perfil temporal $I_p(t)$ de um pulso óptico pode ser facilmente determinado se tivermos disponível um outro pulso referência, com um perfil temporal $I_r(t)$ bem conhecido, e duração temporal menor do que a do pulso a ser investigado. A técnica utilizada para este fim é chamada correlação de intensidade^{25,60} e consiste basicamente em medir a intensidade de um determinado efeito óptico não linear gerado pela incidência de dois pulsos, a medida em que o atraso τ entre eles, o pulso a ser investigado e o referência, é variado. A partir desse tipo de medida obtemos a função de correlação de intensidade, eq. (17), que contém informação sobre a duração temporal e o perfil de intensidade do pulso.

$$A_C(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_p(t) \cdot I_r(t - \tau) \cdot dt \quad (17)$$

No entanto, quando os pulsos sob investigação são ultracurtos, não temos disponíveis pulsos com duração temporal curta o suficiente para servir como referência, além de também não

ser mais possível conhecer o formato exato de tal pulso. Para superar tal dificuldade, uma importante extensão dessa técnica, denominada autocorrelação ou correlação cruzada de intensidade,^{25,60} pode ser empregada. Neste caso, o próprio pulso sob investigação é utilizado como pulso de referência. Assim, a medida nos fornece a função de autocorrelação de intensidade, dada por

$$A_{AC}(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(t) \cdot I(t - \tau) \cdot dt \quad (18)$$

Devido a característica simétrica da função de autocorrelação de intensidade, esta técnica fornece pouca informação a respeito do perfil de intensidade (formato) do pulso, já que uma infinidade de formas de pulsos simétricos, e até mesmo assimétricos, podem ter funções da autocorrelação muito semelhantes.

A técnica de autocorrelação é usada para estimar a duração temporal de pulsos ultracurtos uma vez que, depois de obtida a função de autocorrelação e adotado um perfil de intensidade padrão para o pulso, geralmente Gaussiano ou Lorentziano, podemos utilizar relações simples para estimar a duração temporal do pulso τ_p a partir da largura à meia altura da função de autocorrelação. A facilidade de interpretação dos resultados obtidos e sua montagem experimental relativamente simples fazem com que a autocorrelação seja uma das técnicas mais usadas para determinar a duração temporal de pulsos ultracurtos. O processo da geração de segundo harmônico é, em geral, o efeito óptico não linear mais usado para a obtenção da função de autocorrelação. No entanto, outros processos não lineares como, por exemplo, a A2F podem ser utilizados nessa técnica de caracterização.

Apesar de bastante útil, a técnica de autocorrelação não pode ser considerada suficiente para os objetivos desse trabalho, uma vez que não fornece qualquer informação adicional quanto as características do pulso além de sua duração temporal. Como nesse trabalho o estudo da otimização e controle do processo de A2F é realizado através da formatação da fase das componentes espectrais do pulso, necessitamos utilizar uma técnica de caracterização de pulsos que nos fornece, com precisão, tanto a fase quanto a amplitude do campo elétrico das componentes espectrais do pulso no domínio do tempo e frequência.

Felizmente, na última década notáveis progressos têm ocorrido no desenvolvimento de novas técnicas com este propósito. Sendo assim, atualmente já é possível realizar a completa caracterização de pulsos ultracurtos. Dentre estas técnicas, a técnica FROG (*Frequency-Resolved Optical Gating*)^{26,27} é certamente a mais comumente utilizada por possibilitar a caracterização de pulsos ultracurtos no domínio do tempo e frequência, sobre uma ampla faixa espectral.

4.3.2 Técnica FROG (*Frequency-Resolved Optical Gating*)

A técnica FROG (*Frequency-Resolved Optical Gating*)^{26,27} consiste basicamente na análise do conteúdo espectral de uma autocorrelação ou correlação cruzada em função do atraso entre os pulsos. Em outras palavras, ao invés de fornecer a intensidade do sinal de autocorrelação em função do atraso, como faz a técnica de autocorrelação, a técnica FROG fornece o espectro do sinal em função do atraso. Existem várias configurações experimentais para a técnica FROG, que são definidas em geral pelo tipo de sinal não linear da autocorrelação. No caso do FROG por geração de segundo harmônico (GSH), mede-se o espectro do segundo harmônico gerado em função do atraso entre os dois pulsos empregados na autocorrelação (Fig. 10).

Sendo a técnica FROG uma autocorrelação, as dificuldades experimentais intrínsecas desse mecanismo permanecem presentes. Uma autocorrelação é uma medida relativamente difícil de se executada. Ela exige dividir o pulso em duas réplicas e então focalizá-las e recombiná-las (sobreposição espacial e temporal) em um cristal gerador de segundo harmônico. Isto envolve alinhar cuidadosamente três graus de liberdade sensíveis (dois espaciais e um temporal). Além disso, é necessário que este alinhamento seja mantido enquanto o atraso entre os pulsos é variado.

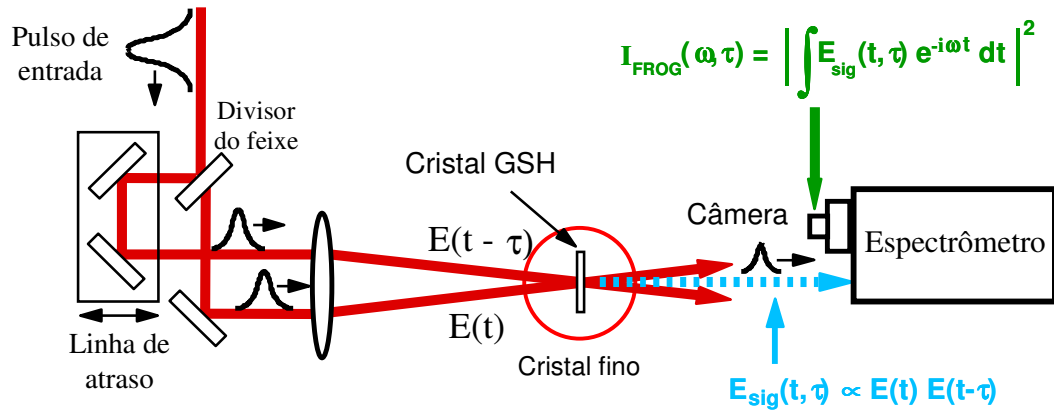


Figura 10 – Configuração geométrica da técnica FROG por GSH.

No entanto, recentemente um dispositivo baseado em um esquema alternativo, notavelmente simples, da técnica FROG e que supera todas estas dificuldades foi desenvolvido por Dr. Rick Trebino et al.^{28,61} Este dispositivo se difere da configuração da técnica FROG convencional por, primeiramente, substituir o divisor de feixe, a linha de atraso, e a óptica de combinação de feixes por um único simples elemento, um biprisma de Fresnel. Além disso, em uma aparentemente violação da exigência de ampla largura de banda de casamento de fase (*phase-matching bandwidth*) do cristal GSH (cristal fino), o dispositivo usa um espesso cristal GSH, que não apenas fornece consideravelmente mais sinal (sinal efetivo proporcional a espessura do cristal), mas também substitui o espectrômetro. O dispositivo resultante, como seus outros parentes na família de técnicas FROG, tem um nome peculiar: *GRating-Eliminated Non-nonsense Observation of Ultrafast Incident Laser Light E-fields* (GRENOUILLE, que significa sapo em francês). Um diagrama esquemático do dispositivo GRENOUILLE é apresentado na Fig. 11.

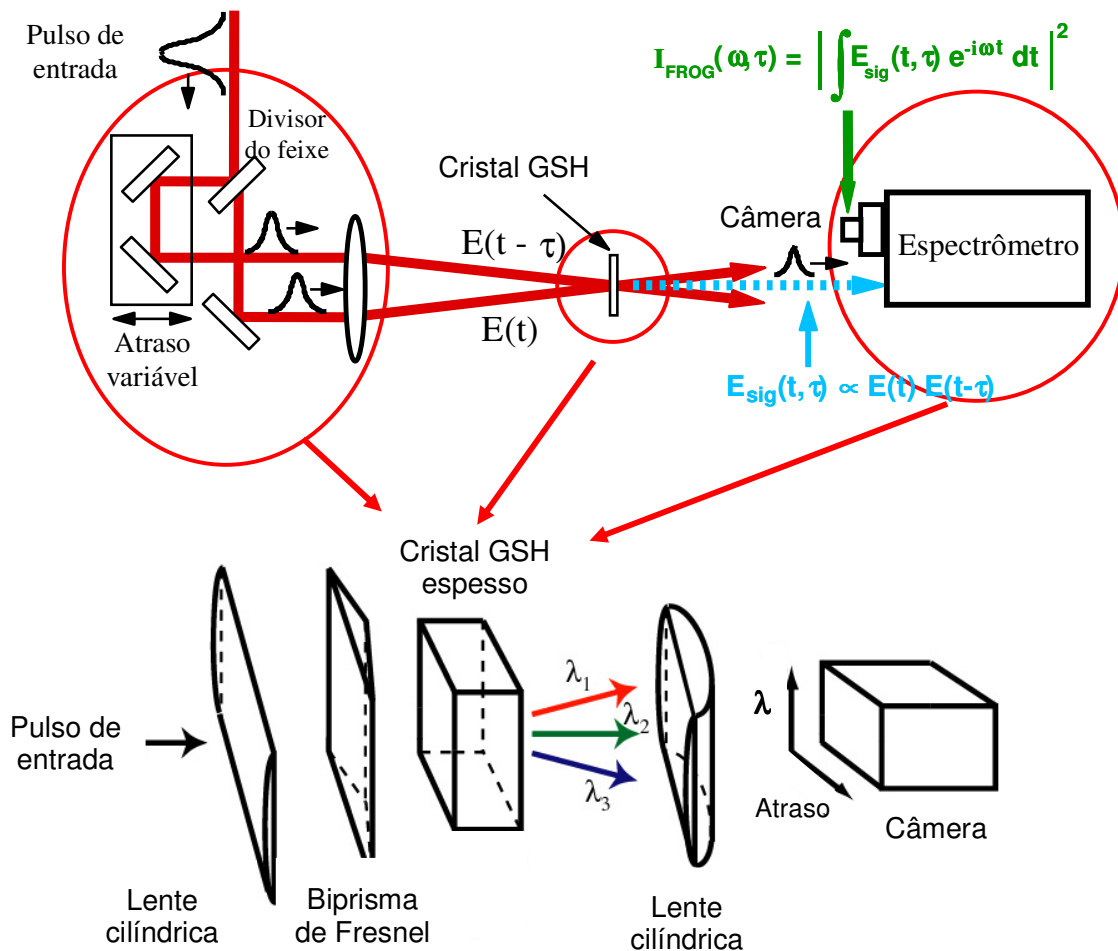


Figura 11 – Configuração geométrica da técnica FROG por GSH e diagrama esquemático do GRENOUILLE. Imagem retirada da referência ⁶¹.

Um biprisma de Fresnel é um elemento óptico usualmente usado em sala de aula para ilustrar o efeito de interferência. Quando o biprisma é iluminado com um feixe largo, este o divide em dois feixes transmitidos que são cruzados em um ângulo produzindo franjas de interferência. Embora estas franjas não sejam de interesse para a medida dos pulsos, o cruzamento de feixes em um ângulo é exatamente o que é exigido em um autocorrelator de intensidade convencional, assim como pela técnica FROG. Porém, diferentemente do que acontece para estes dois casos, feixes que são divididos e cruzados por um biprisma de Fresnel estão automaticamente alinhados e sobrepostos no espaço e no tempo, o que representa uma significativa simplificação experimental.

A técnica FROG também envolve resolver espectralmente o pulso ultracurto que foi caracterizado no tempo usando ele mesmo (autocorrelação). O dispositivo GRENOUILLE, por sua vez, combina ambas as operações em um único cristal GSH espesso. Como na técnica FROG por GSH, o cristal executa o processo de auto-chaveamento: os dois pulsos se cruzam no cristal com atraso variável. Porém, o cristal espesso do GRENOUILLE tem uma largura de banda de casamento de fase (*phase-matching bandwidth*) relativamente estreita, de modo que o comprimento de onda produzido pelo casamento de fase varia com o ângulo. Isso faz com que o cristal separe espacialmente as componentes espectrais do segundo harmônico gerado. Desse modo, o cristal espesso age como um cristal fino e um espectrômetro simultaneamente. Duas lentes cilíndricas adicionais completam o dispositivo. A primeira focaliza o feixe no cristal, produzindo uma faixa de ângulos de incidência, e portanto de saída, larga o bastante para incluir todo o espectro do pulso. Após o cristal, uma lente cilíndrica mapeia o ângulo de saída do cristal sobre a posição na câmera, com os comprimentos de onda do segundo harmônico distribuídos na vertical.

Desta forma, a partir de um gráfico da intensidade do sinal de segundo harmônico em função do tempo e comprimento de onda, pode-se, usando um algoritmo de re-obtenção de fase, determinar tanto a fase quanto a amplitude do campo elétrico das várias componentes espectrais do pulso^{26,27}. O dispositivo GRENOUILLE foi utilizado para a caracterização dos pulsos de femtosegundos, formatados ou não, empregados em nosso estudo de otimização e controle do processo de A2F.

4.4 Técnica de formatação de pulsos via espelho deformável

4.4.1 Introdução

Uma característica intrínseca dos pulsos ultracurtos é a sua larga banda espectral e alta intensidade.⁶² Essas características vêm sendo exploradas, levando pulsos ultracurtos a serem utilizados em um grande número de aplicações, tanto fundamentais quanto tecnológicas. Como

consequência da larga banda espectral de sistemas lasers de femtossegundos, nos últimos anos surgiram técnicas de formatação do pulso que permitem, além da otimização do próprio pulso, o controle e manipulação da interação da luz com a matéria (controle coerente).^{8,9} Esta nova linha de pesquisa sugere que importantes avanços no controle e entendimento da interação da luz com a matéria possam ser alcançados, viabilizando, por exemplo, a manipulação de processos não lineares. Em princípio, aliando-se o controle coerente a rotinas computacionais de otimização da resposta óptica é possível formatar o pulso adequadamente, de forma a otimizar um dado processo.

Técnicas de formatação de pulsos ultracurtos têm permitido a manipulação arbitrária da fase e/ou intensidade de cada componente espectral do pulso. Nessa seção, descrevemos a técnica de formatação via espelho deformável,²⁹ utilizada para realizar a formatação da fase espectral do pulso de excitação visando otimizar e controlar o processo de A2F. Em seguida, descrevemos o algoritmo genético (AG),^{64,65} uma rotina computacional evolucionária utilizada na otimização do processo de A2F dos compostos orgânicos, via formatação do pulso.

4.4.2 Sistema de controle e formatação de pulsos ultracurtos

A técnica de formatação de pulsos que empregamos utiliza-se de um espelho deformável,²⁹ fabricado por OKO Technologies, para agir sobre o pulso. O espelho deformável consiste de uma fina película refletora de ouro (11 mm x 39 mm), depositada sobre um substrato de nitreto de silício (SiN) com espessura de 600 nm, suspenso sobre um conjunto de 19 eletrodos atuadores (8 mm x 2 mm) igualmente espaçados. O potencial elétrico aplicado sobre cada um dos atuadores cria uma atração eletrostática entre a face inferior da película e o eletrodo, deformando localmente a superfície do espelho. A deformação local do espelho permite que se atrase ou adiante a fase das várias componentes espectrais do pulso. A deflexão máxima do espelho é de 4 μm com resposta de 1 ms.

O diagrama da montagem experimental do sistema de formatação de pulsos via espelho deformável é ilustrado na Fig. 12.

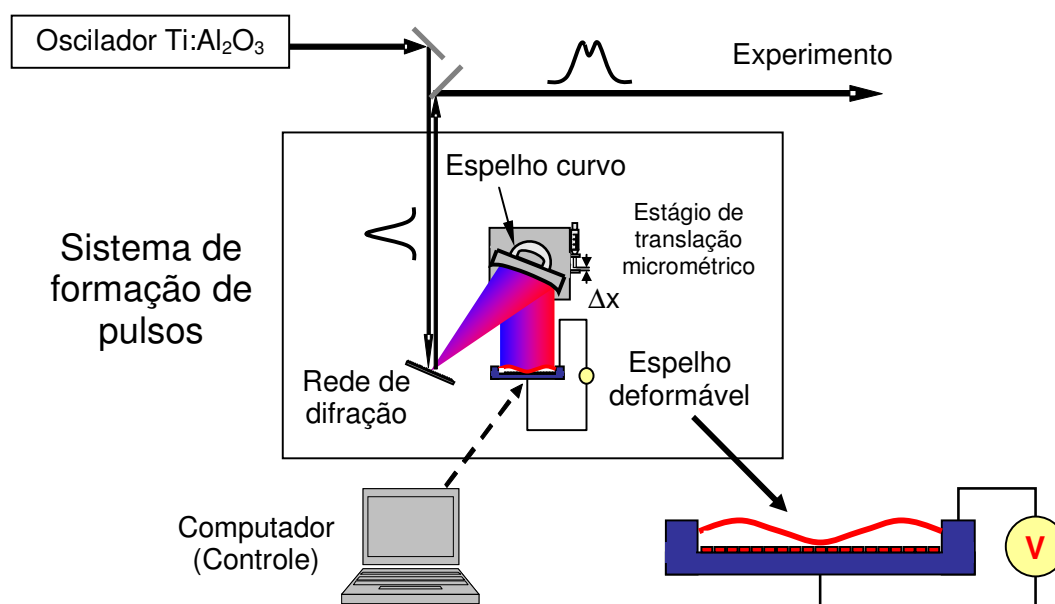


Figura 12 – Diagrama do sistema de formatação de pulsos via espelho deformável.

Nessa montagem, ao incidir sobre a rede de difração, os pulsos têm suas componentes espectrais separadas espacialmente e refletidas em direção ao espelho curvo. O espelho curvo, com distância focal de 24 cm, focaliza o feixe aberto sobre a superfície refletora do espelho deformável, de modo que o espectro seja distribuído ao longo de toda a superfície. Com essa montagem podemos formatar os pulsos, atrasando ou adiantando suas várias componentes espectrais.

Na montagem do sistema, o espelho deformável é fixado no plano de transformada de Fourier do conjunto rede de difração e telescópio, a fim de que o pulso não sofra nenhuma dispersão.^{29,63} A rede de difração utilizada na montagem possui 600 linhas/mm. O sistema de formatação do pulso foi montado entre o oscilador laser e o aparato de um dado experimento, por exemplo, o da fluorescência excitada via absorção de dois fótons (FEA2F), e é mantido fechado em uma caixa de dimensões 20 x 30 cm.

Para aplicar a deformação ao espelho e interfacear todo o experimento de formatação de pulsos e controle coerente, implementamos um programa escrito na linguagem *LabVIEW*. Dessa forma, podemos usar um computador para formatar o pulso através do controle da deformação imposta ao espelho. De modo geral, o monitoramento do efeito da deformação aplicada ao espelho sobre as características do pulso é realizado de duas maneiras distintas; pelo

monitoramento de um dado processo óptico não linear ou pela caracterização do pulso utilizando o GRENOUILLE.

Devido ao nosso interesse em explorar a técnica de formatação da fase espectral do pulso para a otimização do processo de A2F de compostos orgânicos, um programa evolucionário do tipo algoritmo genético (AG) foi utilizado nesse trabalho.^{64,65} A seguir, descrevemos em linhas gerais a filosofia por de trás desse tipo de rotina computacional evolucionária.

4.4.3 Algoritmo Genético (AG)

A filosofia do AG é a evolução biológica onde, segundo a teoria de Darwin, somente os indivíduos mais aptos de uma população conseguem sobreviver as adversidades do meio ambiente. Neste algoritmo, se trabalha com uma população de soluções em potencial, onde somente os indivíduos mais aptos a solucionar um determinado problema sobrevivem, dando origem a próxima geração.

Dada sua influência científica, o AG tem seus fundamentos e terminologias muito semelhantes a do processo evolutivo. Neste algoritmo, estão presentes os conceitos de cromossomos e genes, cruzamento de informações entre cromossomos, mutação dos cromossomos, seleção dos melhores indivíduos (cromossomos) de uma população, gerações, etc. O crescimento da utilização deste algoritmo se deve ao fato dele permitir que se encontrem soluções para problemas de otimização que envolvam múltiplas variáveis, em um período de tempo razoável.

No AG, uma solução em potencial é chamada de cromossomo e é representada por uma série de parâmetros. Esses parâmetros são chamados de genes do cromossomo e podem ser estruturados por uma forma numérica conveniente. No nosso caso, os cromossomos representam as diferentes deformações impostas ao espelho deformável, enquanto os genes do cromossomo são os valores do potencial elétrico aplicado a cada atuador do espelho. Portanto, nosso cromossomo é composto por 19 genes. Cada cromossomo é identificado pela sua aptidão, ou seja, o quanto ele se aproxima da solução de um determinado problema. O parâmetro de aptidão é dado por um valor numérico, gerado por uma função objetivo. Em nosso caso, esse parâmetro

estará sempre associado com a intensidade do processo de A2F. Desta forma, a partir da função objetivo que identifica a solução de um determinado problema, para diferentes cromossomos teremos diferentes parâmetros de aptidão, que nos revelará o quanto cada cromossomo (deformação) é adequado para ser tomado como solução daquele problema.

Na evolução genética, os melhores cromossomos da população de uma dada geração têm uma tendência natural de transferir suas qualidades para seus filhos, o que implica na possibilidade de gerar melhores indivíduos a cada nova geração. Num AG computacional, uma nova população de cromossomos deve ser criada a partir da seleção dos melhores cromossomos de uma dada população inicial, sendo chamada de população de pais. Os genes dos pais são misturados e recombinados, ou apenas modificados, para a produção de novos cromossomos, chamados de filhos, que constituirão a população da nova geração. Espera-se, a partir desse processo, favorecer a geração de melhores cromossomos filhos a cada ciclo ou geração subsequente do processo evolutivo. Dessa forma, o mecanismo de sobrevivência do mais apto é emulado pelo programa.

Para a criação de uma nova população, os melhores cromossomos da população de pais são aleatoriamente selecionados (mecanismo do tipo roleta russa) para a formação de pares que passarão por um processo de reprodução. A reprodução ocorre através da troca de genes entre cada par de cromossomos pais, processo conhecido como cruzamento de genes. Pode ocorrer também a modificação de um dos genes de um cromossomo pai isolado, num processo conhecido como mutação. Estes processos de reprodução, também chamados de operações genéticas, são fundamentais para a evolução e serão descritos em detalhes a seguir.

Cruzamento de genes

Dada uma população inicial, separam-se os cromossomos pais em pares (casais). Cada par será recombinado em um ou vários pontos, denominados pontos de cruzamento (*crossover*), formando dois novos cromossomos (filhos). A este processo denominamos de cruzamento de genes. Como ilustração, na Fig. 13 mostramos um processo de cruzamento de genes por um único ponto de cruzamento. Todos os cromossomos recombinados formarão a população da nova geração.

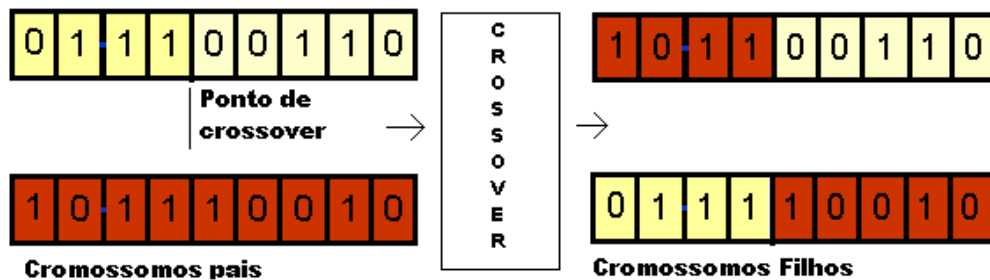
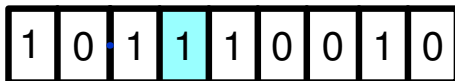


Figura 13 – Representação esquemática de um processo de cruzamento de genes num AG usando codificação binária.

Mutação

Dado um cromossomo, um de seus genes é escolhido aleatoriamente e o seu valor sofre mutação, ou seja, é modificado. O novo valor atribuído ao gene também é escolhido aleatoriamente pelo programa. O processo é ilustrado na Fig. 14.

Característica a ser mudada



Mutação

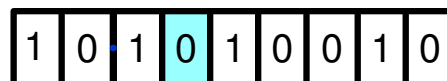


Figura 14 – Representação esquemática de uma mutação em um único ponto para um AG usando codificação binária.

A cada ciclo ou geração da evolução, os cromossomos pais de uma dada população são submetidos a uma destas duas operações para gerar os filhos. Apesar da seleção de quais pares de pais sofrerão qual tipo de operação ser completamente aleatória, as proporções com que elas ocorrem a cada ciclo são pré-estabelecidas, sendo parâmetros bem definidos do AG. A quantidade de cromossomos pais que são submetidos a operação de cruzamento de genes é identificada pelo parâmetro “porcentagem de cruzamento”, enquanto a quantidade de cromossomos pais que são submetidos a mutação é identificada pelo parâmetro “porcentagem de mutação”. O número de pontos de cruzamento, a porcentagem de cruzamento e a porcentagem de

mutação são parâmetros importantes, que determinam tanto a rapidez com que o programa encontra a solução final quanto a qualidade dessa solução. O valor de cada um desses parâmetros é escolhido de modo a otimizar o desempenho do AG.

Outro parâmetro importante para o bom desempenho do AG é a re-inserção. Para ajudar a garantir melhores cromossomos a cada geração, apenas uma porcentagem dos filhos gerados, aqueles com os maiores parâmetros de aptidão, serão aproveitados para compor a população da nova geração. Esta porcentagem é denominada “parâmetro de re-inserção”. Para completar a população da nova geração, o programa seleciona os melhores cromossomos pais envolvidos naquele ciclo do processo. Por exemplo, para processos com populações de 20 cromossomos e um parâmetro de re-inserção de 0,90, ao se gerar uma nova população, dos 20 cromossomos filhos gerados e testados, apenas os 18 melhores serão aproveitados para a população da geração seguinte, enquanto os outros 2 cromossomos serão selecionados da população de cromossomos pais. No processo evolutivo, os ciclos são repetidos até que se atinja um determinado objetivo ou que um dado número de ciclos seja cumprido.

O processo de formatação de pulsos usando AG e monitoramento da intensidade da A2F (função objetivo) pode ser descrito pelo fluxograma mostrado na Fig. 15:

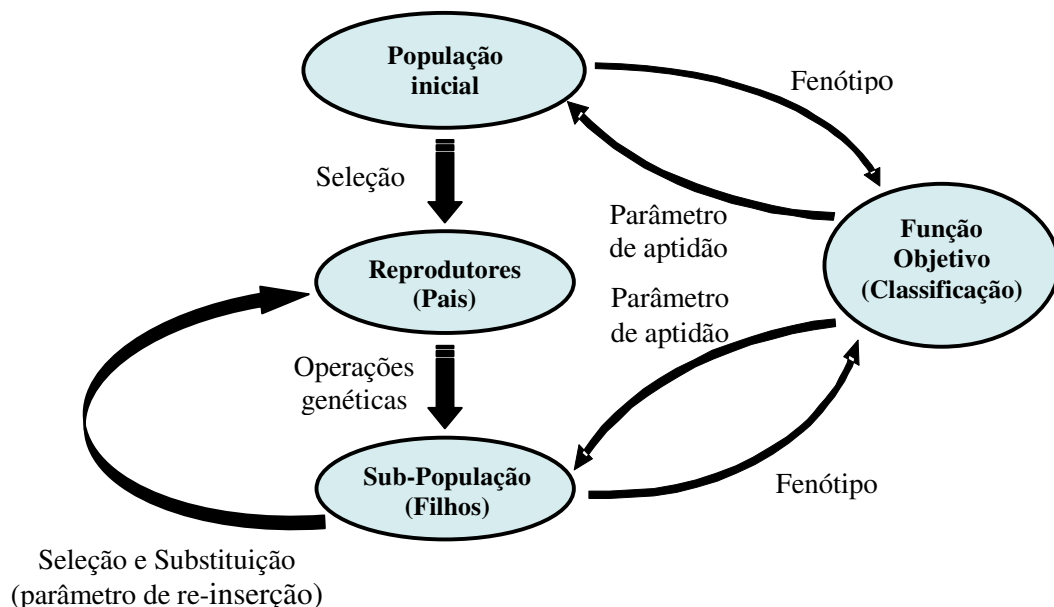


Figura 15 – Fluxograma básico de um AG.

O AG cria, de maneira aleatória, uma população inicial de cromossomos que são testados como possíveis soluções do problema proposto. Em seguida, estes cromossomos são classificados a partir dos respectivos parâmetros de aptidão gerados pela função objetivo. A partir dessa classificação, um determinado número de cromossomos da população inicial é selecionado (seleção) para constituírem uma população de reprodutores (pais). A quantidade de cromossomos selecionados é um parâmetro do AG, denominado número de cromossomos pais. Os cromossomos da população de reprodutores são submetidos as operações genéticas do processo de reprodução (cruzamento de genes ou mutação), dando origem a uma sub-população (filhos). Estes cromossomos são então testados como possíveis soluções do problema e a partir de seus respectivos parâmetros de aptidão são classificados. Se dentre os cromossomos filhos existir ao menos um que seja mais apto, se comparado a todos os cromossomos pais, a solucionar o problema, esta população de filhos substituirá a população de reprodutores na próxima geração, passando agora a ter o papel de população de reprodutores no novo ciclo do processo evolutivo. Ao contrário, se dentre os cromossomos filhos não existir pelo menos um que seja mais apto, quando comparado a todos os cromossomos pais, esta população de filhos é descartada e o AG manterá a mesma população de reprodutores para o próximo ciclo do processo evolutivo. Nesse novo ciclo, a população de reprodutores será novamente submetida as operações genéticas (totalmente aleatórias) do processo de reprodução, dando origem a uma nova sub-população (filhos). Além dessa comparação entre a adaptabilidade da população de pais e filhos, o uso da re-inserção para se substituir, quando vantajosa, parte da população de filhos pelos melhores pais também ajuda a garantir melhores cromossomos a cada geração do processo evolutivo. Ao final de um processo evolutivo do AG, o cromossomo ao qual está associado o maior parâmetro de aptidão será tomado como a solução do problema proposto.

Uma investigação dos parâmetros operacionais do AG é extremamente relevante para se extrair seu melhor desempenho na busca por uma solução. Ao longo dos anos de trabalho com o AG, concluímos que, de maneira geral, o AG por nós implementado apresenta melhor desempenho, considerando uma relação custo/benefício, com seus parâmetros ajustados com os valores apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros de ajuste do AG.

| | |
|---------------------------|------|
| Nº de cromossomos pais | 20 |
| Parâmetro de re-inserção | 0,90 |
| Porcentagem de cruzamento | 90% |
| Porcentagem de mutação | 10% |

“As águas paradas são profundas.”

Ditado Alsaciano

Capítulo 5 Investigação do processo de absorção de dois fótons dos DPTCs

5.1 Introdução

O controle quântico coerente refere-se a uma intervenção ativa na dinâmica de um dado sistema, a fim de maximizar (minimizar) a probabilidade que ele evolua para um estado alvo (indesejado). Assim, uma das principais motivações para o controle coerente de sistemas moleculares é viabilizar a acessibilidade a fenômenos e/ou produtos não usuais.

O princípio fundamental do controle coerente em processos de absorção de dois fótons (A2F) se baseia no fato de que existem vários pares de fótons ($\omega_i + \omega_j$), cujas soma de energias é igual a energia necessária para uma dada transição. Como um pulso de femtosegundos tem ampla banda espectral ($\Delta\omega$), distintos pares de fótons podem satisfazer a condição de energia da transição e, portanto, existem diferentes caminhos possíveis para induzir o processo não linear, como ilustra a Fig. 16.

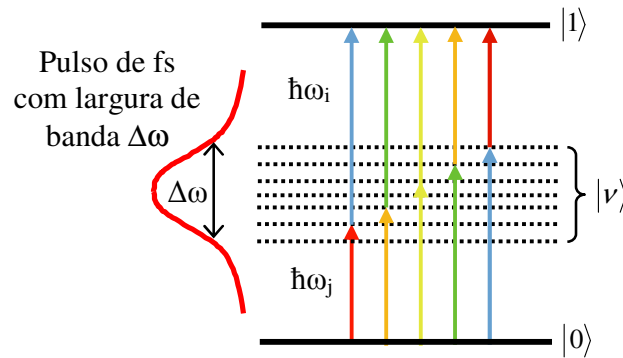


Figura 16 – Diferentes caminhos possíveis (distintos pares de fótons) que podem satisfazer a energia necessária para a transição.

Se a fase entre os pares de fótons dos diferentes caminhos puder ser escolhida adequadamente, processos de interferência construtiva ou destrutiva podem ocorrer, levando a maximização ou a minimização da probabilidade da transição por dois fótons.

Neste capítulo, primeiramente apresentamos os resultados obtidos no estudo da A2F dos DPTCs em função da duração e banda espectral do pulso de excitação, monitorando a fluorescência excitada via absorção de dois fótons (FEA2F). Na última parte do capítulo, apresentamos os resultados obtidos no estudo da otimização da A2F dos DPTCs, utilizando a formatação da fase espectral do pulso e o algoritmo genético.

5.2 Investigação da A2F via fluorescência excitada por dois fótons (FEA2F) usando pulsos com *chirp*

Como mostrado na Fig. 12, o espelho curvo do sistema de formatação de pulsos é montado sobre um estágio de translação. Devido a configuração do nosso sistema de formatação, quando o espelho deformável está desligado (plano) o sistema age como um compressor/alargador devido a introdução de *chirp* linear ao pulso pelo deslocamento do espelho curvo de sua posição ótima (dispersão zero).

A fim de investigar a dependência do processo de A2F dos DPTCs com a quantidade de *chirp* introduzida ao pulso (distintas durações temporais), e se existe uma distinção no processo

foto-induzido por pulsos com *chirp* positivo e negativo (Fig. 9), foram realizadas medidas da intensidade da FEA2F em função da posição do espelho curvo do sistema de formatação. O sistema fornece pulsos com *chirp* positivo quando o espelho curvo se encontra em posições superiores a 7 mm (na escala do estágio micrométrico de translação do espelho). Para as condições em que o espelho curvo se encontra em posições inferiores a 7 mm, o pulso apresenta *chirp* negativo. Na posição 7 mm, o sistema de formatação está em sua configuração mais eficiente como compressor, fornecendo pulsos com pequenos valores de *chirp*. Nesta situação, os pulsos possuem a menor duração possível de se obter com este tipo de compressor, onde dispersões de mais alta ordem não são corrigidas.

Para investigar a dependência do processo de A2F dos DPTCs com a duração temporal do pulso, a cavidade do oscilador foi ajustada para fornecer pulsos com 40 nm de largura de banda (pulso ~ 25 fs no limite de transformada de Fourier) centrados em 800 nm. Ao passar pelo sistema de compressão, uma quantidade de *chirp* linear (positivo ou negativo) é introduzida ao pulso a fim de controlar sua duração temporal. O comportamento da duração temporal do pulso em função da posição do espelho curvo do sistema de formatação foi monitorado usando o GRENOUILLE, e os resultados obtidos são apresentados na Fig. 17.

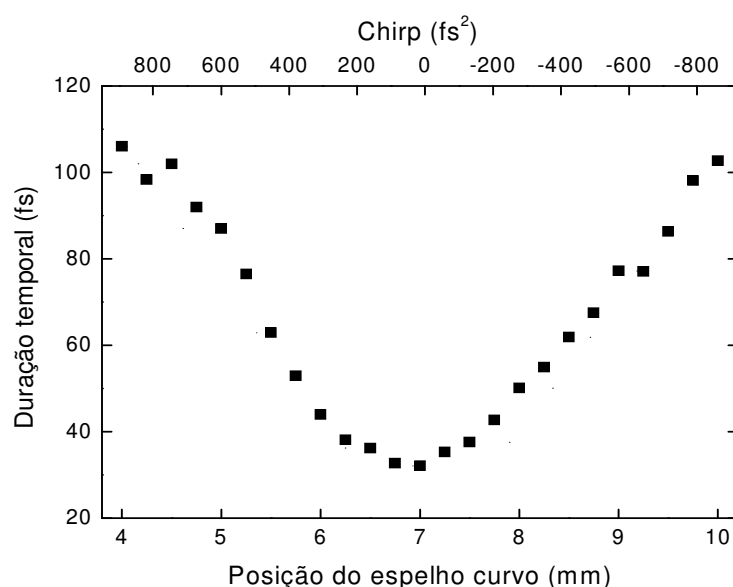


Figura 17 – Duração do pulso ultracurto em função da posição do espelho curvo do sistema de formatação com o espelho deformável desligado (plano).

A investigação da dependência do processo de A2F dos DPTCs com a quantidade (duração temporal) e o tipo (positivo e negativo) de *chirp* introduzido ao pulso foi realizada monitorando-se a intensidade da FEA2F em função da posição do espelho curvo. Utilizamos amostras com concentrações de 10^{-5} mol/L, para todos os DTPCs, acondicionadas em cubetas com 2 mm de caminho óptico. A intensidade da FEA2F foi coletada usando uma fibra óptica acoplada a um fotodetector e um amplificador *lock-in*, conforme ilustra a Fig. 18. Os resultados obtidos podem ser observados na Fig. 19.

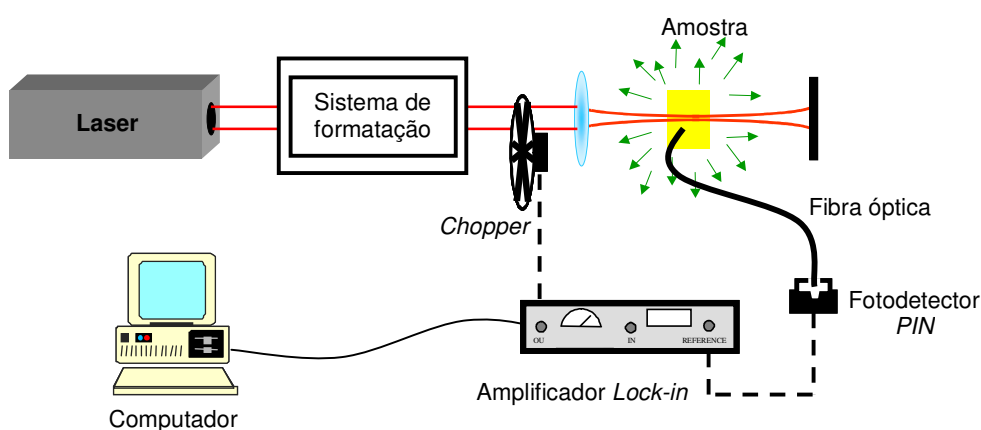


Figura 18 – Montagem experimental para monitoramento da intensidade da FEA2F dos DPTCs em função do *chirp* introduzido ao pulso de excitação.

Realizamos também medidas da intensidade do segundo harmônico (SH) gerado em um cristal de KDP (*Potassium Dihydrogen Phosphate*) com 0,2 mm de espessura em função do *chirp* do pulso. As medidas da intensidade do SH foram realizadas para acompanhar a maneira com que a intensidade da FEA2F gerada por cada um dos compostos depende da intensidade de pico do pulso. Os resultados obtidos são apresentados na Fig. 19.

Como se sabe, na condição em que o pulso possui a menor duração temporal (correspondente a 7 mm no estágio de translação), sua intensidade de pico será máxima e, portanto, maior intensidade de SH será gerada. Além disso, é também conhecido que o processo de GSH possui uma dependência quadrática com a intensidade de pico do pulso, a mesma dependência esperada para um processo de A2F puro. Porém, a dependência da A2F de compostos orgânicos com a intensidade do pulso não pode ser assumida como sendo similar aquela observada para o processo paramétrico de GSH.⁶⁶⁻⁷⁰

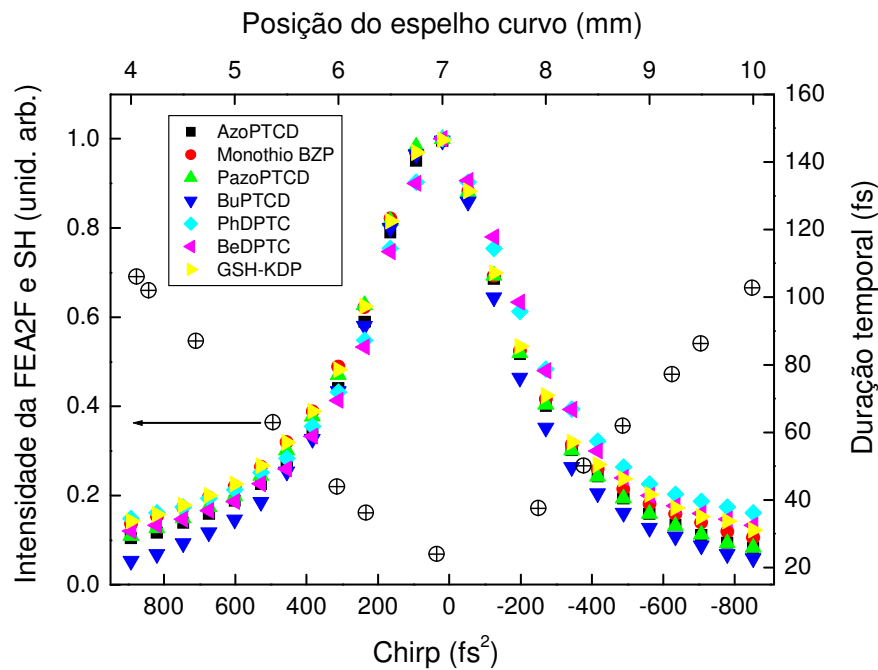


Figura 19 – Intensidade da FEA2F dos DPTCs e do sinal de SH para um cristal KDP em função da posição do espelho curvo do sistema de formatação.

Para pulsos ultracurtos de alta intensidade, foi observado que a intensidade da FEA2F de alguns materiais é mais intensa quando estes são excitados por pulsos com *chirps*.⁶⁶⁻⁷⁰ A explicação para este comportamento se deve ao chamado processo *pump-dump* (bombeio-despejo). Nesse processo, ilustrado na Fig. 20, quando um pulso laser ultracurto (banda espectral larga) interage com o sistema molecular, a população do estado fundamental pode ser excitada para um dado estado excitado via A2F. Uma vez no estado excitado, o movimento da população fora do equilíbrio resulta em uma dinâmica Stokes para os estados vibracionais inferiores da banda desse estado. Para um pulso com *chirp* negativo, ou seja, em que as componentes de mais alta frequência (azul) estão adiantadas em relação as componentes de mais baixa frequência (vermelho), a componente azul bombeia (*pump*) primeiramente a população até os modos vibracionais superiores do estado excitado, que então relaxa por um breve intervalo de tempo a caminho do fundo da banda do estado excitado. No entanto, durante essa relaxação ao longo dos modos vibracionais inferiores do estado, a componente vermelha do pulso passa a interagir com o sistema molecular e pode foto-induzir o despejo (*dump*) da população de volta ao estado fundamental. Assim, o processo *pump-dump* pode resultar na diminuição da população do estado excitado promovida via A2F, resultando na supressão da FEA2F. Em contrapartida, um pulso

com *chirp* positivo reprime o processo *pump-dump* mencionado acima, sendo favorável a dinâmica de relaxação da população do estado excitado em direção ao fundo da banda, aumentando a FEA2F.

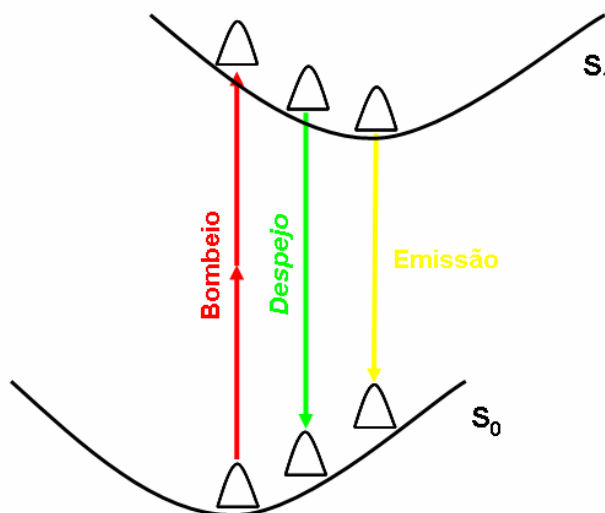


Figura 20 – Diagrama esquemático do processo *pump-dump* (bombeio-despejo).

Pelo resultado apresentando na Fig. 19, podemos observar que a intensidade da FEA2F de todos os compostos DPTCs investigados apresenta uma dependência com o quantidade de *chirp* linear introduzida ao pulso similar aquela observada para o processo de GSH. Também podemos notar que a intensidade da FEA2F dos DPTCs não depende do tipo de *chirp* linear, positivo ou negativo, introduzido ao pulso. Dessa forma, podemos concluir que, para pulsos ultracurtos de baixa energia como o que utilizamos, o processo de A2F desses compostos depende diretamente da intensidade do pulso com *chirp*. Além disso, analisando o alargamento temporal sofrido pelo pulso com a introdução de *chirp* e a redução observada na intensidade da FEA2F, podemos concluir que essa dependência é quadrática, ou seja, $I_{FEA2F} \propto I_{Pulso}^2$.

Apesar de não apresentados aqui, devido a importância dos compostos fluorescentes MEH-PPV, coumarina 522 e fluoresceína para o estudo do controle do processo de A2F realizado nesse trabalho, é importante mencionar que a mesma investigação foi realizada para estes compostos e os resultados obtidos foram similares aos observados para os compostos DPTCs.

Além de investigar a dependência da intensidade da FEA2F com a duração temporal e o *chirp* do pulso, estudamos também se a forma do espectro da FEA2F dos DPTCs depende da duração temporal ou *chirp* do pulso. Uma alteração da amplitude relativa das bandas observadas

no espectro de fluorescência pode ser um indício de que a dinâmica de estado excitado do composto é afetada pela duração temporal ou *chirp* do pulso de excitação, ainda que a intensidade da FEA2F em si, que é o produto final integrado dessa dinâmica, não seja.

Os espectros da FEA2F dos compostos foram obtidos usando um espectrômetro Acton (Spectra Pro 150) em conjunto com uma fotomultiplicadora acoplada a um amplificador *lock-in*, conforme mostra a Fig. 21. As medidas foram realizadas utilizando soluções com concentrações em torno de 10^{-5} mol/L, com as amostras acondicionadas em cubetas de 2 mm de caminho óptico.

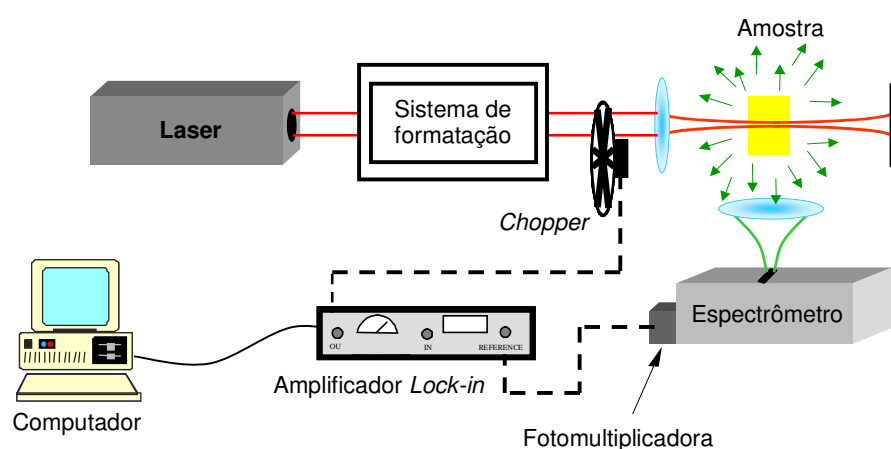


Figura 21 – Montagem experimental para medição do espectro da FEA2F dos derivados de perileno em função do *chirp* introduzido ao pulso ultracurto de excitação.

Para confirmar que cada espectro obtido depende apenas da duração temporal e do *chirp* do pulso de excitação, e não de alguma possível variação na potência de excitação, as medidas foram realizadas em um intervalo que cobrisse não somente o espectro de emissão dos compostos, mas também a região da banda espectral do pulso. Os espectros obtidos varrendo toda esta região em função do *chirp* introduzido ao pulso para o composto AzoPTCD são apresentados na Fig. 22.

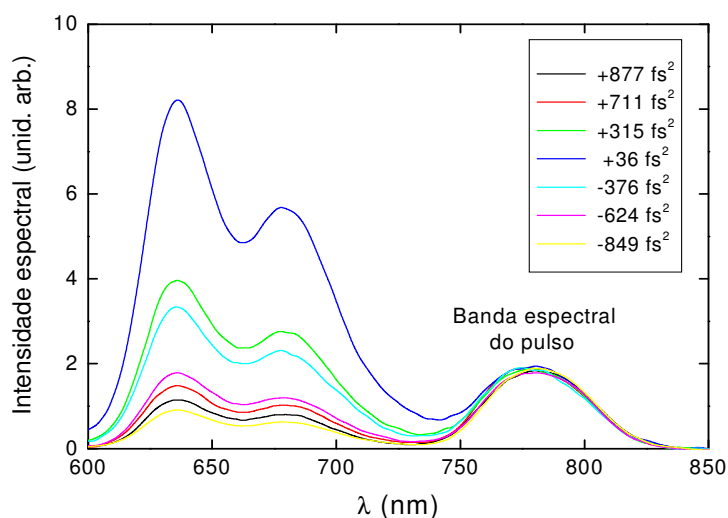


Figura 22 – Espectro da FEA2F do composto AzoPTCD em função do *chirp* linear introduzido ao pulso de excitação.

Na Fig. 22 observamos que apenas a intensidade do espectro da FEA2F do composto AzoPTCD variou nas medidas usando pulsos com diferentes *chirps*, enquanto a intensidade da banda espectral do pulso ultracurto não foi alterada. Esta informação nos garante que a potência de excitação se manteve constante durante a realização do experimento e que, portanto, a variação da amplitude do espectro da FEA2F é oriunda apenas da introdução de *chirp* ao pulso de excitação e seu alargamento temporal.

Os espectros da FEA2F de todos os derivados de perilenos investigados são apresentados na Fig. 23. Esses espectros foram normalizados de forma a facilitar sua comparação, a fim de verificar se ocorreu alguma alteração na amplitude relativa das estruturas do espectro de cada composto.

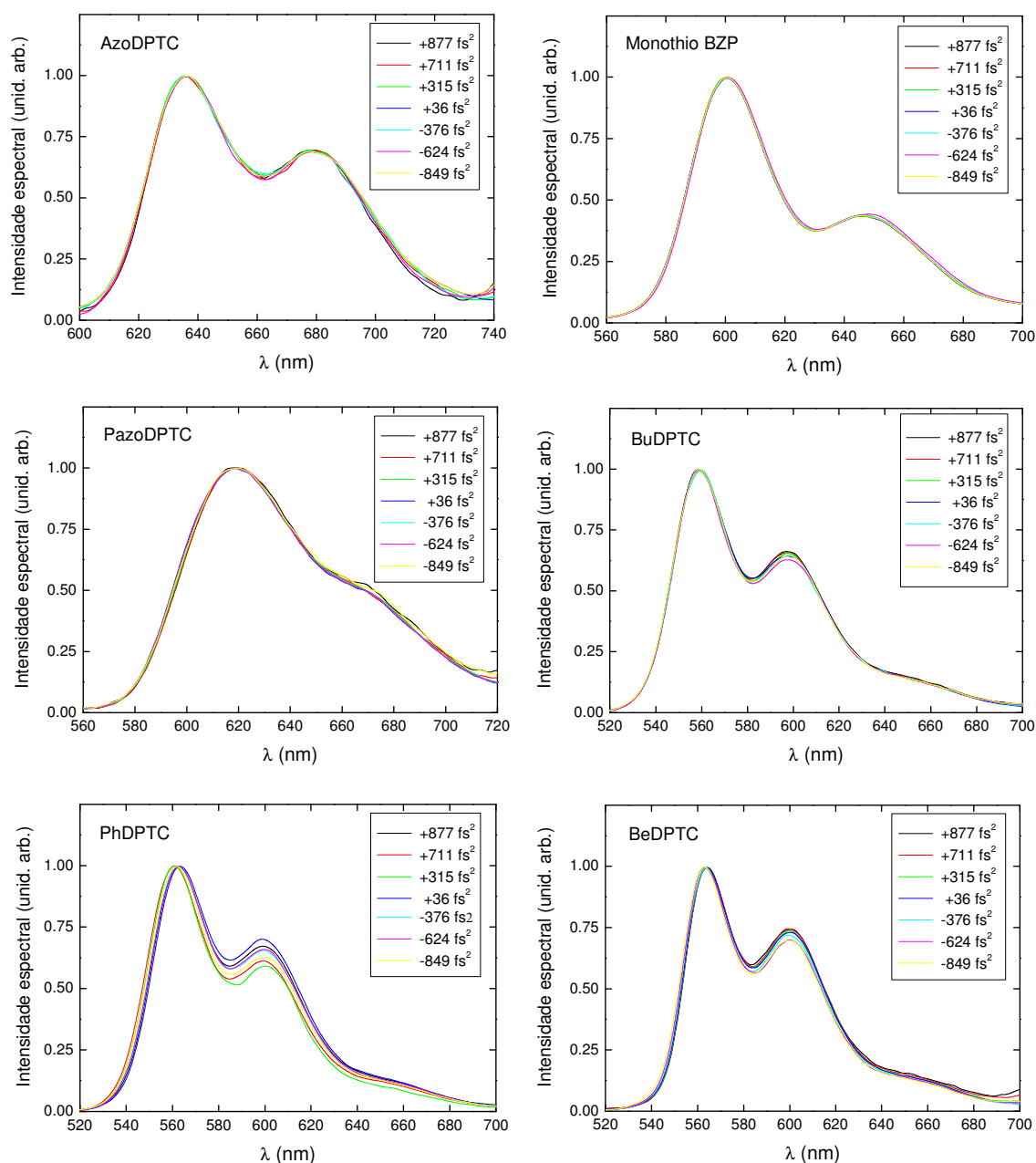


Figura 23 – Espectros normalizados da FEA2F em função do *chirp* do pulso de excitação para os DPTCs.

Como podemos observar pelos espectros normalizados (Fig. 23), as estruturas (pico e ombro) dos espectros da FEA2F dos DPTCs não variaram conforme alteramos a duração temporal ou *chirp* do pulso de excitação. Portanto, podemos concluir que a dinâmica de relaxação da população do estado excitado gerada via A2F não é sensível ao *chirp* do pulso de excitação,

ou seja, não depende da distribuição das componentes de frequência do pulso ao longo de sua envoltória temporal, pelo menos quando o processo é excitado por pulsos de baixa energia.

Sumarizando a investigação da A2F empregando pulsos ultracurtos de baixa energia, concluímos que a FEA2F não é afetada pela duração temporal ou *chirp*, positivo ou negativo, introduzido ao pulso. Os resultados demonstram que após a excitação via A2F, a dinâmica de relaxação do estado excitado não é afetada pela interação da molécula com o pulso com *chirp*. Assim, a população relaxa até o fundo da banda do estado excitado. Portanto, podemos concluir que o processo *pump-dump* não afeta a intensidade ou o espectro da FEA2F dos compostos investigados.

Devido a eficiência quântica da FEA2F dos DPTCs ser independente da duração temporal e do *chirp* do pulso de excitação, podemos adotar a FEA2F como sinal para o monitoramento do controle e otimização do processo de A2F.

5.3 Otimização da A2F dos DPTCs via formatação da fase espectral do pulso ultracurto

A otimização do processo de A2F dos compostos DPTCs foi realizada através da manipulação da fase das componentes espectrais do pulso, utilizando a técnica de formatação via espelho deformável em conjunto com o algoritmo genético (AG). A investigação teve como objetivo otimizar a A2F, correlacionando o processo de otimização com as características iniciais e finais do pulso, além de encontrar o pulso que maximize a A2F em cada composto. Para tanto, o GRENOUILLE foi utilizado na caracterização do pulso inicial e final (formatado) de cada processo de otimização.

Os processos foram realizados empregando o AG com 30 gerações e pulsos com distintas condições iniciais, obtidas a partir do alargamento da duração do pulso a partir da introdução de *chirp*. Os processos de otimização foram realizados usando a intensidade da FEA2F dos compostos, acondicionados em cubetas de 2 mm de caminho óptico, como sinal de realimentação (*feedback*). A fluorescência foi coletada usando uma fibra óptica e um fotodetector acoplado a um amplificador *lock-in*, em uma montagem idêntica a ilustrada na Fig. 18. Realizamos inúmeros

processos de otimização para cada um dos compostos e os resultados obtidos são bastante similares para todos eles.

O gráfico de um processo de otimização ilustra a evolução do parâmetro de aptidão conforme são criadas novas gerações pelo AG. Em nossa metodologia, o parâmetro de aptidão (*fitness*) corresponde a intensidade da FEA2F emitida pelo composto. O gráfico de um processo, Fig. 24, apresenta tanto a melhor solução da geração (■), quanto a melhor solução de todo o processo desde o início da execução do AG (●). Pode-se claramente observar a convergência para uma solução a medida que o processo evolui.

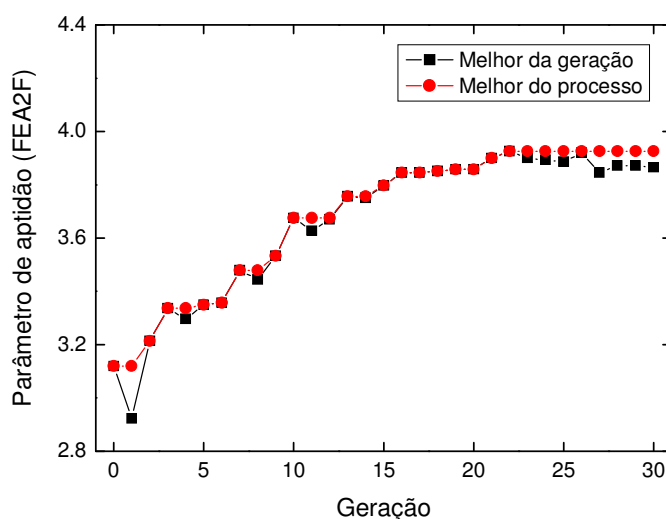


Figura 24 – Evolução do parâmetro de aptidão (FEA2F) conforme são criadas novas gerações pelo AG durante processo de otimização. Espelho curvo na posição 9 mm do estágio de translação.

No caso do processo de otimização ilustrado na Fig. 24, o valor inicial do parâmetro de aptidão, ou seja, a intensidade inicial da FEA2F, foi normalizado. O valor do parâmetro na geração 0 (zero) corresponde ao melhor cromossomo (deformação do espelho) dentre todos aqueles que constituíam a população inicial. Dessa forma, podemos observar que no passo inicial do processo a intensidade da FEA2F já foi ampliada em aproximadamente três vezes. Ao longo das gerações seguintes, a intensidade da fluorescência é gradativamente aumentada, convergindo para um valor constante na geração 22.

Os processos de otimização realizados utilizando o AG foram analisados tomando três aspectos do processo como referência: (i) o crescimento da intensidade da FEA2F, (ii) a redução da duração temporal do pulso e (iii) as configuração da fase espectral do pulso antes e após o

processo de otimização da A2F. Os valores típicos para a duração do pulso antes (condição inicial) e após (condição final) o processo de otimização em função da posição do espelho curvo, usando uma amostra do composto AzoDPTC são apresentados na Fig. 25.

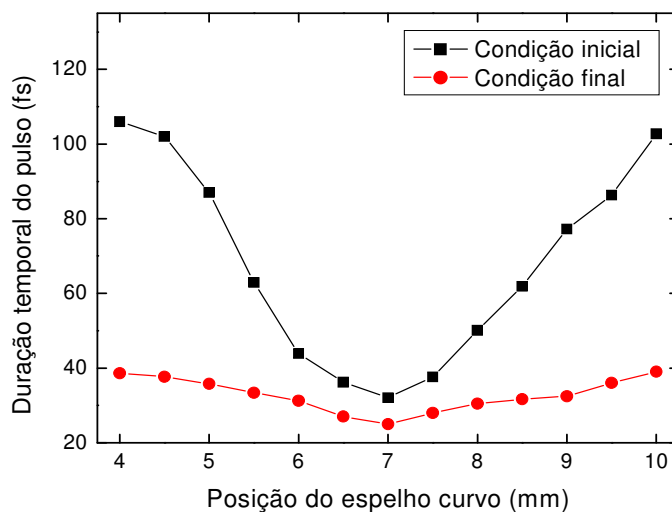


Figura 25 – Duração temporal do pulso em função da posição do espelho curvo, antes e após os processos de otimização da A2F.

Os processos de otimização podem ser analisados de forma mais consistente através de dois parâmetros: a taxa de crescimento da FEA2F e a taxa da redução temporal do pulso. O primeiro parâmetro é definido pela razão entre a intensidade da FEA2F no final e no início do processo de otimização, enquanto o segundo é definido pela razão entre a duração temporal do pulso no final e no início do processo. Na Fig. 26 apresentamos um gráfico com os valores calculados para estes parâmetros.

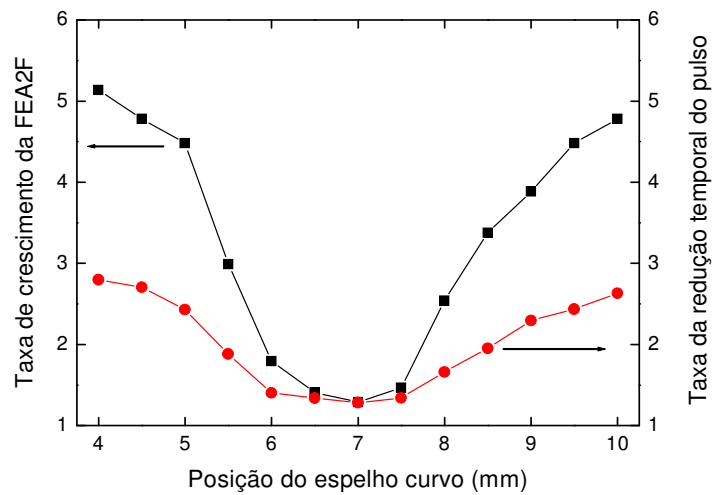


Figura 26 – Taxa de crescimento da FEA2F e taxa da redução temporal do pulso para os processos de otimização da A2F com condições iniciais distintas (posição do espelho curvo).

Analisando as informações fornecidas pelas Figs. 26, podemos observar que os processos de otimização com 30 gerações levam pulsos com durações temporais iniciais bastante diferentes (106–32 fs) a durações temporais finais similares (38–25 fs). Este resultado demonstra uma convergência dos diferentes processos de otimização para uma condição final semelhante. Este resultado ilustra também a coerência e eficiência do AG, uma vez que, mesmo partindo de diferentes condições iniciais, o programa é capaz de, através de seu processo aleatório de cruzamento de genes e mutação a cada geração, convergir por diferentes caminhos para resultados finais semelhantes.

Podemos observar pela Fig. 26 que a taxa de crescimento da FEA2F e taxa da redução temporal do pulso variaram de maneira bastante simétrica em torno da posição 7 mm do estágio de translação do espelho curvo, demonstrando que o processo de otimização é igualmente eficiente para a formatação da fase espectral de pulsos com *chirp* positivo ou negativo. Outra importante informação obtida da análise dos processos de otimização é que os valores encontrados para a taxa de crescimento da FEA2F são ligeiramente menores do que os esperados se considerarmos as taxas da redução da duração temporal dos pulsos. Conforme já mencionado, a intensidade da FEA2F depende de forma quadrática da intensidade do pulso ultracurto ($I_{FEA2F} \propto I_{pulso}^2$), que por sua vez é inversamente proporcional a sua duração temporal ($I_{pulso} \propto 1/\tau_{pulso}$). Dessa forma, considerando como exemplo o processo de otimização em que o espelho curvo está na posição 9 mm, uma vez que a taxa da redução temporal do pulso foi 2,3, seria esperado que a

intensidade da FEA2F tivesse sido ampliada por uma taxa de aproximadamente 5,3, enquanto o que se observa é uma taxa de crescimento de 3,9.

Acreditamos que a principal razão para esta discrepância é o desvio do perfil temporal do pulso de um formato bem comportado, como o Gaussiano ou Lorentziano, quando o pulso é alargado através da introdução de *chirp*, podendo, por exemplo, apresentar asas que se prolonguem no tempo. Esta hipótese concorda relativamente bem com o comportamento observado para a relação entre as taxas de crescimento da FEA2F e da redução da duração temporal do pulso, que se mantém próxima da relação quadrática enquanto o pulso inicial não é excessivamente alargado através da introdução de *chirp* (intervalo de 5,5 – 8,5 mm do estágio de translação).

Utilizando o GRENOUILLE, pudemos obter também informações a respeito da fase das componentes espectrais do pulso antes e depois de cada processo de otimização da A2F. Na Fig. 27 apresentamos a configuração de fase do pulso para três distintas condições iniciais do pulso, posições 6, 7 e 8 mm do estágio de translação do espelho curvo, e suas respectivas configurações de fase após cada otimização.

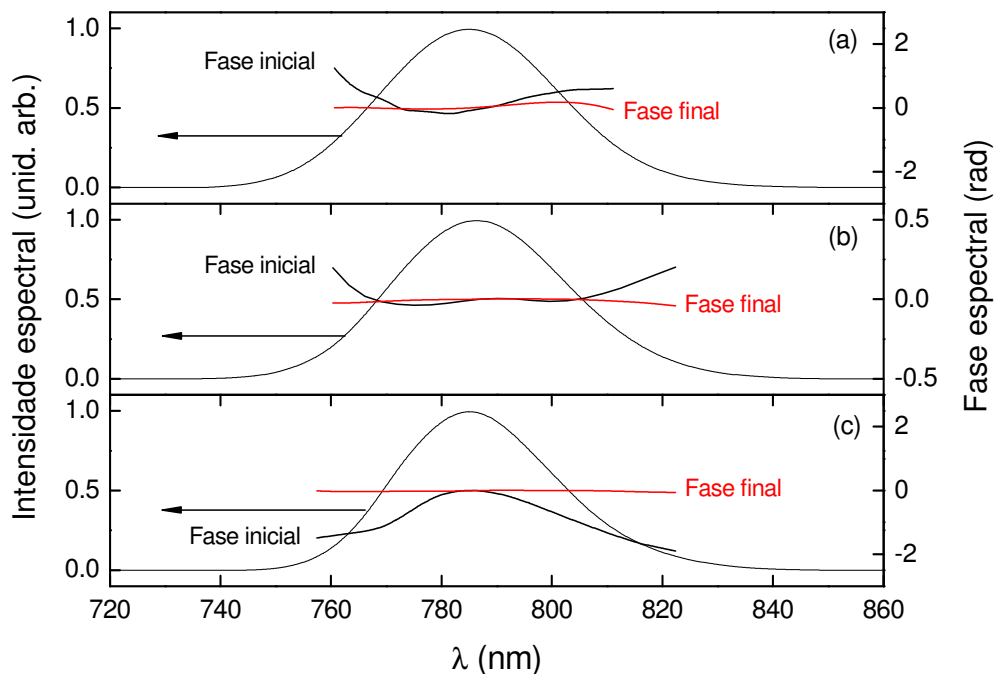


Figura 27 – Configuração de fase do pulso antes e depois do processo de otimização da A2F para três distintas condições iniciais do pulso: (a) posição 6 mm, (b) posição 7 mm e (c) posição 8 mm do estágio de translação do espelho curvo.

Podemos observar pela Fig. 27 que para as distintas condições iniciais testadas, ao longo do processo de otimização da A2F, a técnica de formatação via espelho deformável em conjunto com o AG atua sobre as componentes espectrais do pulso de modo a levar o maior número possível de componentes espectrais a estarem em fase no final do processo de otimização. Do ponto de vista de interferência intrapulso, esta correção na fase relativa das componentes espectrais favorece o aumento da probabilidade de A2F. Por outro lado, como é evidenciado na Fig. 25, esta correção da fase relativa entre as componentes espectrais do pulso também é a responsável pela redução da duração do pulso observada ao final do processo de otimização e, portanto, responsável também pelo aumento da intensidade do pulso, da qual o processo de A2F depende quadráticamente.

Outro aspecto a ser observado na Fig. 27 diz respeito a configuração de fase do pulso com o espelho curvo na posição 7 mm do estágio de translação, onde o pulso atinge a sua menor duração temporal. Podemos observar que, mesmo nessa condição, ainda existe uma fase relativa entre as componentes espectrais do pulso, provavelmente proveniente de dispersões de ordens mais altas sofridas pelo pulso. Contudo, tais dispersões são corrigidas pelo espelho deformável graças a sua capacidade de atuar de forma local no espectro do pulso. Na Fig. 28 apresentamos os espectros da FEA2F obtidos antes e após o processo de otimização da A2F do composto Monothio BZP, com o espelho curvo na posição 7 mm do estágio de translação.

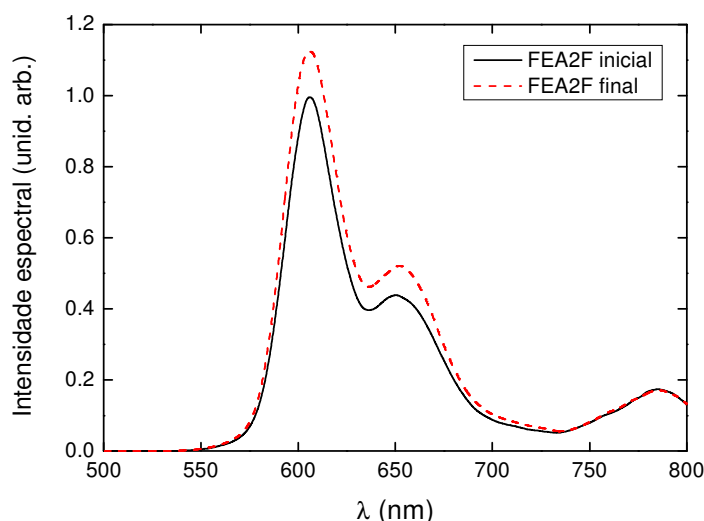


Figura 28 – Espectro da FEA2F do composto Monothio BZP antes (inicial) e depois (final) do processo de otimização da A2F com o espelho curvo na posição 7 mm do estágio de translação.

Observamos pela Fig. 28 que o processo de otimização via formatação da fase espectral do pulso resulta em um aumento de aproximadamente 15% na intensidade da FEA2F do composto Monothio BZP. Podemos também notar que o crescimento da intensidade da FEA2F ocorreu de maneira uniforme ao longo de todo o espectro, permanecendo, portanto, inalterado o perfil do espectro. Além disso, também devemos observar que o processo de otimização da A2F reduziu a duração temporal do pulso de 32 fs para 25 fs, uma duração bem próxima dos 22 fs estipulados pelo limite da transformada de Fourier (pulso LT).

Finalmente, é importante dizer que resultados bastante similares aos apresentados nessa seção foram obtidos no estudo da otimização da A2F de cada um dos compostos DPTCs estudados nesse trabalho.

“A adversidade desperta em nós capacidades que, em circunstâncias favoráveis, teriam ficado adormecidas.”

Horácio

Capítulo 6 Cálculos teóricos das transições eletrônicas via absorção de um e dois fótons dos DPTCs

6.1 Introdução

A fim de obter um melhor entendimento do processo de absorção de dois fótons (A2F) em derivados de perileno tetracarboxílicos (DPTCs), empregamos métodos de Química Quântica para determinar as transições eletrônicas permitidas por dois fótons. O trabalho foi realizado em três etapas: (i) cálculos para a determinação da geometria molecular de equilíbrio dos DPTCs em vácuo; (ii) cálculos das transições via absorção de um fóton (A1F) em vácuo e utilizando um modelo teórico para considerar o efeito do solvente sobre as transições; (iii) cálculos das transições via A2F dos DPTCs em vácuo. É importante esclarecer que um estudo teórico das transições eletrônicas via dois fótons deve, necessariamente, considerar também, em carácter complementar, o estudo das transições via um fóton.

O estudo de ambos os processos fornece, por exemplo, a oportunidade de obter informações a respeito da influência da geometria molecular na A2F, através da validação ou relaxação das regras de seleção para cada um dos processos (A1F ou A2F). Além disso, como a probabilidade das transições de dois fótons para um estado excitado pode ser afetada pelo efeito

de engrandecimento por ressonância, que surge devido a presença de um estado eletrônico intermediário permitido por um fóton entre o estado inicial e final da transição,⁵⁹ há uma correlação entre os processos de absorção de um e dois fótons que deve ser considerada.

Antes de descrever os métodos adotados para os cálculos de transição via um e dois fótons e apresentar os resultados obtidos, faremos uma breve descrição dos fundamentos envolvidos no cálculo da probabilidade de transição por dois fótons, e os aspectos relevantes para determinar a seção de choque da transição a partir da probabilidade. Os resultados dos cálculos teóricos das transições via dois fótons foram comparados com resultados experimentais, obtidos através da técnica de varredura-Z convencional³⁸ e de luz branca⁷¹ para os DPTCs.

Devemos mencionar que um importante avanço nesse estudo teórico, principalmente no que diz respeito aos cálculos de transições via dois fótons, foi de fato realizado graças ao estágio de um ano realizado na Wrocław University of Technology – Polônia através de recursos do projeto BIMORE (*Bio-Inspired Approaches for Molecular Electronics*) financiado pela União Européia.

6.2 Absorção de um e dois fótons

A probabilidade de transição do estado fundamental (g) para um estado excitado (f) via A1F é descrita pela força de oscilador f_{gf} , que pode ser escrita como⁷²

$$f_{gf} = \frac{8\pi^2 m_e}{3n^2 h e^2} \nu_{gf} |\overline{\mathbf{M}}_{gf}|^2 \quad (19)$$

onde e é a carga do elétron, h é a constante de Planck, m_e é a massa do elétron, n é o índice de refração do meio, $\nu_{gf} = E_{gf}/h$ é a frequência em cm^{-1} correspondente a energia da transição entre o estados fundamental e final e $|\overline{\mathbf{M}}_{gf}|$ é o módulo da média orientacional do momento de dipolo da transição que é definido por⁷²

$$\vec{M}_{gf} = \langle g | \hat{e} \cdot \vec{\mu} | f \rangle \quad (20)$$

onde \hat{e} é o vetor unitário na direção da polarização do feixe de excitação e $\vec{\mu}$ é o operador momento de dipolo.⁷²

A força de oscilador, f_{gf} , está relacionada a intensidade experimental integrada da banda de absorção, expressa pelo coeficiente molar ϵ , correspondente a esta transição, que é dado por⁷²

$$\epsilon(\nu) = \frac{10^{-3}}{\ln 10} N_A \frac{2\pi^2 n e^2}{m_e c} f_{gf} g(\nu) \quad (21)$$

onde N_A é o número de Avogrado, c é a velocidade da luz no vácuo e $g(\nu)$ é a função da forma de linha espectral da transição normalizada. Na maior parte dos estudos teóricos e experimentais, uma função Lorentziana é usada para representar a forma de linha espectral normalizada da transição normalizada

$$g(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{gf}}{(\nu - \nu_{gf})^2 + (\Gamma_{gf})^2} \quad (22)$$

onde Γ_{gf} é a constante de amortecimento que descreve a largura de linha da transição.

No caso do processo de A2F, a seção de choque de uma transição do estado fundamental (g) para um estado excitado final (f), σ_{gf} , pode ser obtida relacionando a taxa de absorção com a probabilidade da transição via dois fótons. Para um estudo experimental usando um único feixe de excitação, a seção de choque de A2F do processo degenerado (fótons de mesma energia) é dada por^{40,73}

$$\sigma_{gf}(\nu) = \frac{8\pi^3 \alpha a_0^5}{c n} E^2 g(2\nu) \langle \delta_{gf} \rangle \quad (23)$$

onde α é a constante de estrutura fina, a_0 é o raio de Bohr, $E = h\nu$ é a energia do fóton absorvido (metade da energia de transição), $g(2\nu)$ é a forma de linha espectral normalizada da transição via A2F e $\langle \delta_{gf} \rangle$ é a probabilidade de transição por dois fótons.

A probabilidade de transição por dois fótons, para um processo degenerado em um meio isotrópico usando um feixe laser linearmente polarizado é dada por^{74,75}

$$\langle \delta_{gf} \rangle = \frac{1}{15} \sum_{\alpha, \beta} S_{\alpha\beta}^{gf} (S_{\alpha\beta}^{gf})^* + 2S_{\alpha\beta}^{gf} (S_{\alpha\beta}^{gf})^* \quad (24)$$

onde $S_{\alpha\beta}^{gf}$ é o elemento de matriz de dois fótons, definido como

$$S_{\alpha\beta}^{gf} = \sum_{\mathbf{k}} \left[\frac{\langle \mathbf{g} | \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_{\alpha} | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_{\beta} | \mathbf{f} \rangle}{\nu_{gk} - \nu} + \frac{\langle \mathbf{g} | \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_{\beta} | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_{\alpha} | \mathbf{f} \rangle}{\nu_{gk} - \nu} \right] \quad (25)$$

onde os sub-índices α e β se referem as componentes cartesianas do operador momento de dipolo, e o índice \mathbf{k} da somatória indica que todos os estados eletrônicos intermediários (entre o estado fundamental e o estado excitado final) contribuem para a probabilidade de transição por dois fótons.

Através dessas definições, podemos observar que na condição de ressonância via dois fótons ($2E = E_{gf}$), assumindo uma forma de linha Lorentziana para a transição, como a dada pela eq. (22), a seção de choque da transição via A2F é dada por:

$$\sigma_{gf}(\nu_{gf}/2) = \frac{8\pi^3 \alpha a_0^5}{cn} (E_{gf}/2)^2 \frac{1}{\pi \Gamma_{gf}} \langle \delta_{gf} \rangle \quad (26)$$

que é a expressão usada para comparar as seções de choque do processo de A2F calculada teoricamente com dados experimentais.

6.3 Geometria molecular de equilíbrio dos DPTCs

Na primeira etapa do estudo teórico, foram empregados o método semi-empírico AM1 (Austin Model 1)⁷⁶ e a teoria do funcional da densidade (*Density Functional of Theory – DFT*)^{36,37} para obter a geometria de equilíbrio dos DPTCs no estado fundamental, e algumas de suas propriedades como, por exemplo, seus orbitais de fronteiras. O método semi-empírico AM1 e a DFT foram escolhidos para o cálculo de otimização de geometria devido ao tamanho relativamente grande dos DPTCs (57–72 átomos).

Os cálculos de otimização de geometria foram realizados usando o programa Gaussian 03,⁷⁷ considerando o composto no vácuo. Para o cálculo DFT foi empregado o funcional híbrido B3LYP,⁷⁸ que combina o funcional de troca de Becke de três parâmetros (B3) com o funcional de correlação proposto por Lee, Yang e Parr (LYP), e a função de base convencional 6-31G(d).⁷⁹ A geometria de equilíbrio obtida pelos métodos AM1 e DFT para os seis DPTCs estudados nesse trabalho são apresentados na Fig. 29.

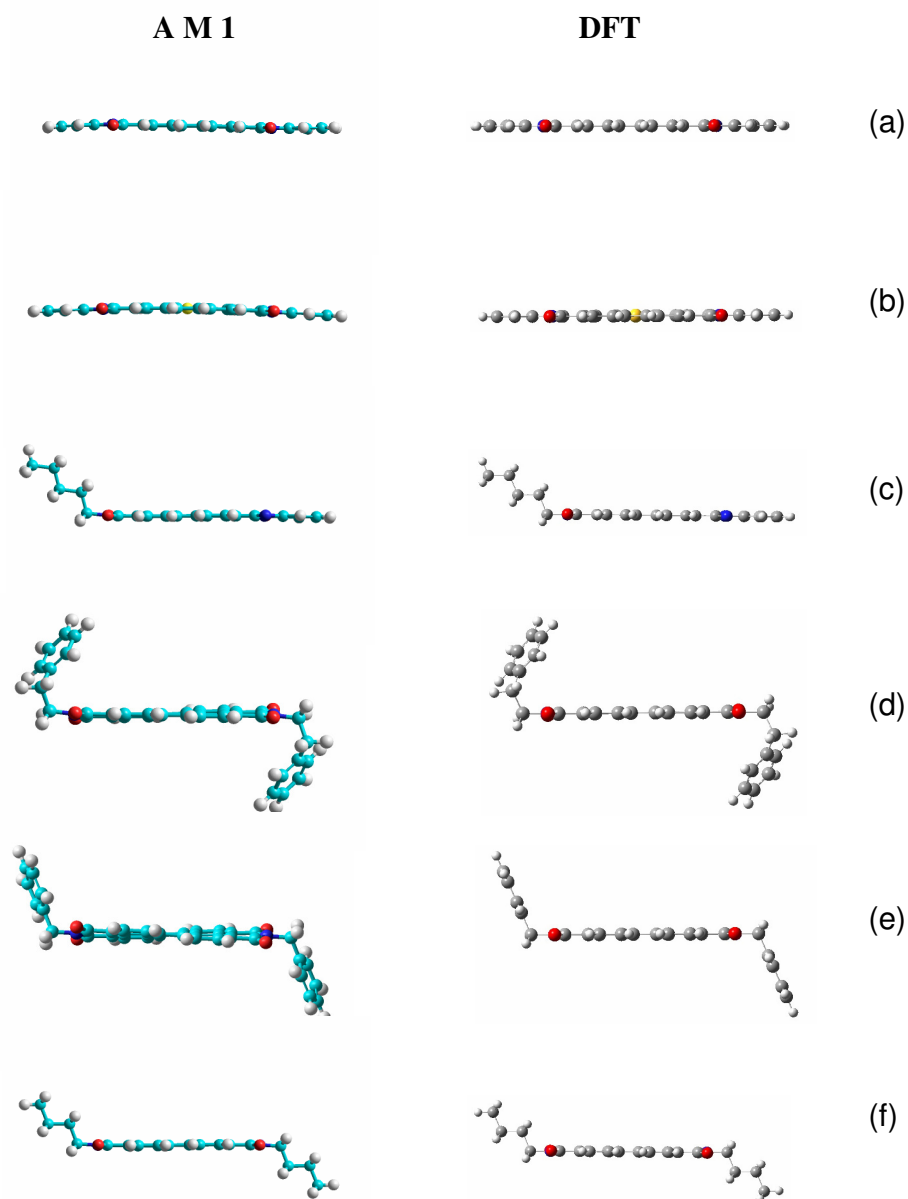


Figura 29 – Geometria de equilíbrio dos DPTCs em vácuo, obtida via cálculos AM1 e DFT. (a) AzoDPTC, (b) Monothio BZP, (c) PazoDPTC, (d) PhDPTC, (e) BeDPTC e (f) BuDPTC.

Podemos observar que os cálculos AM1 e DFT convergiram para geometrias de equilíbrio bastante semelhantes para os seis compostos. Ambos os métodos forneceram estruturas, para todos os DPTCs, com a região central (perileno) bastante plana. No entanto, observamos uma maior planaridade da região central dos compostos AzoDPTC, PhDPTC e BeDPTC nas geometrias obtidas pela DFT se comparadas àquelas obtidas pelo método AM1. A planaridade da

geometria molecular é um aspecto favorável para o aumento da não linearidade de um dado composto.

Dado o carácter semi-empírico do método AM1, fundamentado em parametrizações, e o fato do método DFT considerar o efeito da correlação eletrônica nos cálculos de otimização de geometria, adotamos as geometrias de equilíbrio fornecidas pela DFT para o estudo teórico das transições eletrônicas dos DPTCs.

A fim de obter informações a respeito da estrutura eletrônica dos DPTCs, os orbitais de fronteira desses compostos foram determinados por cálculos DFT. Na Fig. 30 são apresentados os orbitais de fronteira, HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) zero e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) zero, dos DPTCs para as geometrias fornecidas pelo cálculo DFT (B3LYP/6-31G(d)).

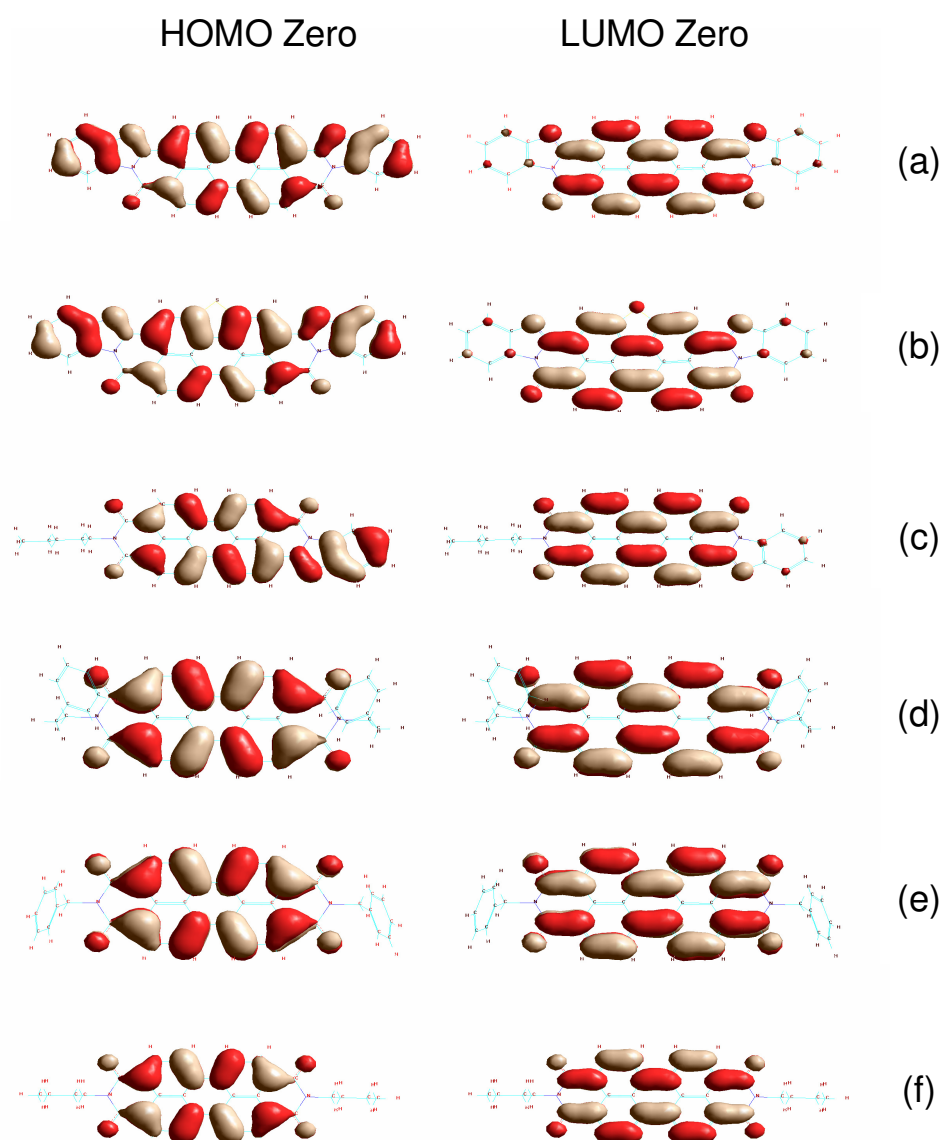


Figura 30 – Orbitais de fronteira dos compostos DPTCs obtidos via cálculos DFT (B3LYP/6-31G(d)). (a) AzoDTCD, (b) Monothio BZP, (c) PazoDPTC, (d) PhDPTC, (e) BeDPTC e (f) BuDPTC.

Podemos observar pela Fig. 30 que os orbitais de fronteira HOMO zero e LUMO zero são predominantemente de carácter tipo π (sobreposição lateral dos orbitais transversais $2p$ de dois átomos quimicamente envolvidos). Pelos orbitais de fronteira (Fig. 30) observamos também que a densidade eletrônica dos compostos se concentra em suas regiões centrais, se estendendo para as regiões laterais (grupos laterais doadores) do orbital HOMO zero dos compostos

AzoDPTC, Monothio BZP e PazoDPTC, o que aumenta o comprimento de conjugação efetivo desses compostos. Esta característica deve realçar as propriedades ópticas não lineares dessas moléculas em relação aos demais DPTCs estudados.

O fato dos compostos PhDPTC, BeDPTC e BuDPTC não possuírem densidade eletrônica em seu grupos laterais nos orbitais de fronteira, evidencia que o comprimento de conjugação efetivo desses compostos é dado pela extensão da região central da molécula (perileno). Portanto, é razoável imaginar que, em princípio, o comportamento óptico não linear desses compostos seja determinado principalmente pelo cromóforo central (perileno).

6.4 Cálculos de transições via absorção de um fóton

O tamanho dos sistemas moleculares aqui estudados, também torna o uso da maioria dos métodos *ab-initio* para o cálculo de transições eletrônicas inviável do ponto de vista de tempo computacional. Nesse contexto, o método CIS (*Configuration interaction with single excitation*)⁸⁰ e o método TDDFT (*Time-Dependent Density Functional Theory*)³⁰⁻³² aparecem como duas opções interessantes para o cálculo das transições eletrônicas dos DPTCs.

Nesse estudo, optou-se por utilizar o método TDDFT³⁰⁻³² para os cálculos das transições via um fóton por três razões: (1) ser um método econômico do ponto de vista de tempo computacional; (2) inúmeros trabalhos já demonstraram que o método é capaz de fornecer resultados com satisfatória precisão para um ampla variedade de compostos, especialmente a energia das transições; (3) como será melhor descrito na próxima seção, assim como o método TDDFT, a teoria da função resposta³³⁻³⁵ usada no cálculo das transições via dois fótons também se baseia no formalismo DFT,^{36,37} sendo este um aspecto importante para a consistência do estudo do processo da absorção de um e dois fótons em carácter complementar.

Os cálculos TDDFT das transições eletrônicas em vácuo e em meio solvente foram realizados usando o programa Gaussian 03.⁷⁷ Para esses cálculos empregamos dois funcionais híbridos diferentes, B3LYP⁷⁸ e o funcional PBE0^{81,82} proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof, e o conjunto de bases 6-31+G(d).⁷⁹ Os cálculos considerando o efeito de solvente foram realizados utilizando o modelo contínuo polarizável (*polarizable continuum model*, PCM)⁸³⁻⁸⁵

implementado no programa Gaussian 03. Nesse modelo, o meio solvente é emulado por uma cavidade esférica com constante dielétrica (K) igual a do solvente considerado neste trabalho, o diclorometano ($K=8,93$).

Na Tabela 2 apresentamos a energia de transição e a força de oscilador das três primeiras transições via um fóton dos DPTCs em vácuo. Os correspondentes comprimentos de onda e momento de dipolo das transições também são apresentados na Tabela 2. A fim de se obter uma visão mais ampla da estrutura eletrônica dos DPTCs, os cálculos realizados determinaram as vinte primeiras transições eletrônicas dos compostos.

Tabela 2 - Energia (comprimento de onda) e a força de oscilador f (momento de dipolo de transição) das três primeiras transições via um fóton dos compostos DPTCs calculada em vácuo no nível de teoria TDDFT-B3LYP/6-31+G(d). O comprimento de onda do pico da banda de absorção dos compostos DPTCs dissolvidos em uma mistura de ácido trifluoracético (10%) em diclorometano é também apresentado.

| Composto | Trans. | B3LYP | PBE0 | Experimental |
|-----------------|--------|---|---|--------------------------------------|
| AzoDPTC | 1° | 1.90 eV (654 nm) f=0.89 ($\mu = 11.18$ D) | 1.98 eV (625 nm) f=0.95 ($\mu = 11.26$ D) | 611 nm f=0.57 ($\mu = 8.62$ D) |
| | 2° | 2.56 eV (484 nm) f=0.084 | 2.70 eV (458 nm) f=0.087 | ##### |
| | 3° | 2.65 eV (468 nm) f=0.013 | 2.81 eV (441 nm) f=0.014 | ##### |
| Monothio BZP | 1° | 2.03 eV (610 nm) f=0.89 ($\mu = 10.72$ D) | 2.12 eV (583 nm) f=0.96 ($\mu = 10.90$ D) | 587 nm f = 0.48 ($\mu = 7.72$ D) |
| | 2° | 2.636 eV (470 nm) nm f=0.103 | 2.781 eV (445 nm) f=0.104 | ##### |
| | 3° | 2.930 eV (423 nm) f=0.058 | 3.058 eV (405 nm) f=0.106 | ##### |
| PazoDPTC | 1° | 2.07 eV (598 nm) f=0.77 ($\mu = 9.87$ D) | 2.16 eV (574 nm) f=0.83 ($\mu = 10.07$ D) | 582 nm f = 0.39 ($\mu = 6.91$ D) |
| | 2° | 2.60 eV (477 nm) f=0.091 | 2.74 eV (453 nm) f=0.089 | ##### |
| | 3° | 2.72 eV (456 nm) f=0.044 | 2.87 eV (432 nm) f=0.022 | ##### |
| PhDPTC | 1° | 2.36 eV (526 nm) f=0.80 ($\mu = 9.46$ D) | 2.43 eV (510 nm) f=0.83 ($\mu = 9.51$ D) | 538 nm f=0.30 ($\mu = 5.85$ D) |
| | 2° | 3.65 eV (340 nm) f=0.031 | 3.806 eV (326 nm) f=0.036 | ##### |
| | 3° | 3.81 eV (326 nm) f=0.054 | 3.98 eV (312 nm) f=0.048 | ##### |
| BeDPTC | 1° | 2.34 eV (529 nm) f=0.77 ($\mu = 9.31$ D) | 2.41 eV (513 nm) f=0.80 ($\mu = 9.36$ D) | 542 nm f = 0.27 ($\mu = 5.58$ D) |
| | 2° | 3.66 eV (339 nm) f=0.061 | 3.80 eV (326 nm) f=0.071 | ##### |
| | 3° | 3.82 eV (325 nm) f=0.028 | 4.00 eV (310 nm) f=0.022 | ##### |
| BuDPTC | 1° | 2.36 eV (525 nm) f=0.73 ($\mu = 9.01$ D) | 2.44 eV (509 nm) f=0.76 ($\mu = 9.06$ D) | 541 nm f=0.25 ($\mu = 5.37$ D) |
| | 2° | 3.60 eV (344 nm) f=0.014 | 3.76 eV (329 nm) f=0.035 | ##### |
| | 3° | 3.71 eV (334 nm) f=0.083 | 3.85 eV (322 nm) f=0.069 | ##### |

Como podemos observar na Tabela 2, considerando apenas a energia da primeira transição, uma vez que não temos dados experimentais para as transições de maior energia, observa-se que o funcional B3LYP fornece energias de transição mais apropriadas do que o funcional PBE0 para os compostos PhDPTC, BeDPTC e BuDPTC, enquanto o funcional PBE0 fornece as energias mais apropriadas para os compostos AzoDPTC, Monothio BZP e PazoDPTC. No entanto, é importante lembrar que nenhum efeito de solvente foi considerado nesses cálculos.

As forças de oscilador apresentadas na Tabela 2 indicam que apenas a primeira das três transições de mais baixa energia é fortemente permitida via A1F. Além disso, os resultados também indicam que ambos os funcionais usados superestimam o valor do momento de dipolo da primeira transição via um fóton dos DPTCs.

As amostras de DPTCs, cujos picos de absorção estão apresentados na Tabela 2, são preparadas dissolvendo os compostos em uma mistura de ácido trifluoracético (10%) em diclorometano. Embora o ácido seja necessário para a dissolução dos DPTCs, amostras preparadas com maiores concentrações do ácido não deslocaram de forma significativa a banda de absorção dos compostos, o que indica que sua presença possui apenas um ligeiro efeito sobre a energia das transições dos compostos (efeito de solvatação). Dessa forma, para o cálculo das transições via um fóton considerando o efeito de solvente, dada a limitação do modelo PCM,⁸³⁻⁸⁵ o solvente diclorometano foi adotado.

A energia de transição e a força de oscilador das três primeiras transições via um fóton dos DPTCs, obtidas com o modelo PCM, são apresentadas na Tabela 3. Os correspondentes comprimento de onda e momento de dipolo das transições também são apresentados na Tabela 3. Embora apenas as três primeiras transições sejam apresentadas, os cálculos realizados determinaram as vinte primeiras transições eletrônicas dos compostos.

Tabela 3 - Energia (comprimento de onda) e a força de oscilador f (momento de dipolo da transição) das três primeiras transições via um fóton dos compostos DPTCs, no nível de teoria TDDFT-B3LYP/6-31+G(d), considerando o efeito de solvente (modelo PCM). O comprimento de onda do pico da banda de absorção dos compostos DPTCs dissolvidos em uma mistura de ácido trifluoracético (10%) em diclorometano é também apresentado.

| Composto | Trans. | B3LYP | PBE0 | Experimental |
|-----------------|--------|---|--|--|
| AzoDPTC | 1° | 1.84 eV (675 nm) $f=1.17$ ($\mu = 12.94$ D) | 1.92 eV (645 nm) $f=1.24$ ($\mu = 13.02$ D) | 611 nm $f=0.57$ ($\mu = 8.62$ D) |
| | 2° | 2.63 eV (471 nm) $f=0.105$ | 2.77 eV (447 nm) $f=0.093$ | ##### |
| | 3° | 2.79 eV (445 nm) $f=0.018$ | 2.95 eV (420 nm) $f=0.019$ | ##### |
| Monothio BZP | 1° | 1.98 eV (626 nm) $f=1.18$ ($\mu = 12.56$ D) | 2.07 eV (599 nm) $f=1.26$ ($\mu = 12.67$ D) | 587 nm $f = 0.48$ ($\mu = 7.72$ D) |
| | 2° | 2.70 eV (459 nm) $f=0.129$ | 2.84 eV (436 nm) $f=0.114$ | ##### |
| | 3° | 2.74 eV (453 nm) $f=0.040$ | 2.86 eV (433 nm) $f=0.059$ | ##### |
| PazoDPTC | 1° | 2.01 eV (617 nm) $f=1.03$ ($\mu = 11.64$ D) | 2.10 eV (589 nm) $f=1.10$ ($\mu = 11.72$ D) | 582 nm $f = 0.39$ ($\mu = 6.91$ D) |
| | 2° | 2.64 eV (470 nm) $f=0.078$ | 2.92 eV (425 nm) $f=0.104$ | ##### |
| | 3° | 2.82 eV (440 nm) $f=0.010$ | 2.86 eV (418 nm) $f=0.062$ | ##### |
| PhDPTC | 1° | 2.23 eV (555 nm) $f=0.97$ ($\mu = 10.73$ D) | 2.31 eV (538 nm) $f=1.01$ ($\mu = 10.76$ D) | 538 nm $f=0.30$ ($\mu = 5.85$ D) |
| | 2° | 3.44 eV (361 nm) $f=0.09$ | 3.55 eV (349 nm) $f=0.100$ | ##### |
| | 3° | 3.74 eV (331 nm) $f=0.12$ | 3.89 eV (319 nm) $f=0.131$ | ##### |
| BeDPTC | 1° | 2.23 eV (557 nm) $f=0.94$ $\mu = 10.59$ D | 2.30 eV (539 nm) $f=0.978$ $\mu = 10.59$ D | 542 nm $f = 0.27$ ($\mu = 5.58$ D) |
| | 2° | 3.45 eV (360 nm) $f=0.064$ | 3.57 eV (347 nm) $f=0.074$ | ##### |
| | 3° | 3.77 eV (329 nm) $f=0.081$ | 3.92 eV (316 nm) $f=0.085$ | ##### |
| BuDPTC | 1° | 2.23 eV (555 nm) $f=0.91$ ($\mu = 10.35$ D) | 2.31 eV (538 nm) $f=0.94$ ($\mu = 10.37$ D) | 541 nm $f=0.25$ ($\mu = 5.37$ D) |
| | 2° | 3.43 eV (361 nm) $f=0.048$ | 3.56 eV (348 nm) $f=0.057$ | ##### |
| | 3° | 3.73 eV (332 nm) $f=0.104$ | 3.88 eV (319 nm) $f=0.110$ | ##### |

Podemos observar, pelos resultados listados na Tabela 3, que as três primeiras transições de todos os DPTCs sofreram um significativo deslocamento espectral devido ao efeito de solvente. Os resultados mostram que a primeira transição de todos os compostos, para ambos funcionais, sofreram um deslocamento para o vermelho. Além disso, a força de oscilador da primeira transição sofreu um aumento para todos os compostos.

Com relação as transições para estados de maior energia, de modo geral, todas elas sofreram um deslocamento para o vermelho, sendo exceção a segunda e a terceira transições do PazoPTCD, as quais sofreram, respectivamente, um deslocamento de 8 e 16 nm para o azul. Outra transição que sofreu um deslocamento para o azul foi a terceira transição do BuDPTC. Porém, neste caso, o pequeno deslocamento (2 nm) pode estar relacionado a um erro numérico do cálculo. Os cálculos TDDFT realizados em vácuo ou incluindo o efeito de solvente, com ambos os funcionais, superestimaram a força de oscilador das transições eletrônicas dos DPTCs, uma tendência que têm sido observada nos cálculos TDDFT reportados na literatura.^{86,87}

Considerando a transição por um fóton de mais baixa energia e com elevado momento de dipolo (Tabela 3), é possível notar que com a inclusão do efeito de solvente o funcional PBE0 forneceu uma energia de transição mais próxima do valor experimental para os compostos AzoDPTC, Monothio BZP e PazoDPTC. Por outro lado, para os compostos PhDPTC, BeDPTC e BuDPTC o funcional B3LYP forneceu valores mais próximos dos experimentais. Dessa forma, usando a energia dessa transição para analisar a qualidade dos resultados obtidos, temos uma inversão quanto ao funcional mais apropriado para cada composto DPTC em relação aos cálculos realizados em vácuo.

A fim de analisar se o efeito de solvente afeta de forma crítica a geometria molecular dos compostos DPTCs, cálculos de otimização de geometria incluindo o efeito de solvente foram realizados adotando o mesmo nível de teoria mencionado na seção 6.3 anterior. As geometrias encontradas foram então utilizadas em cálculos TDDFT, e as diferenças observadas na energia da primeira transição usadas para estimar o quanto a geometria da molécula é afetada pelo efeito de solvente. Os resultados obtidos mostraram que esta diferença de energia é, em média, de aproximadamente 0.01 eV. Portanto, a alteração na geometria molecular devido ao efeito de solvente pode ser considerada irrelevante para este estudo.

6.5 Cálculos de transições via absorção de dois fótons

Através da eq. (24) é possível observar que a probabilidade da transição via dois fótons, $\langle \delta_{gf} \rangle$, pode ser determinada calculando os elementos de matriz de dois fótons, $S_{\alpha\beta}$, pela eq. (25). Uma metodologia empregada no estudo teórico do processo de A2F usa o método semi-empírico ZINDO⁸⁸ (Zerner's intermediate neglect of differential overlap) e a aproximação do modelo da soma de estados (*Sum-Over-States*, SOS)⁸⁹ para determinar as energias de transição e os correspondentes momentos de dipolo de transição, para então calcular a seção de choque de transição via A2F para um dado estado excitado.^{58,90} De fato, a grande maioria dos trabalhos realizados até aqui emprega esta metodologia. No entanto, apesar dos cálculos semi-empíricos serem relativamente econômicos do ponto de vista de tempo computacional, esta metodologia exige um grande conhecimento dos vários estados excitados do sistema para o uso do modelo SOS, o que eleva o custo computacional da metodologia. Além disso, para moléculas relativamente grandes, como os DPTCs, ainda é inviável, do ponto de vista de tempo computacional, usar métodos *ab-initio* correlacionados de alto nível em conjunto com o modelo SOS para estudar a A2F.

Mais recentemente desenvolvido, o formalismo da função resposta quadrática,^{33,34} baseada em métodos *ab-initio*, surgiu como uma interessante opção para o estudo do processo de A2F. A função resposta quadrática possui, em relação a metodologia mencionada anteriormente, a vantagem de se basear na resolução de sistemas de equações que não exigem qualquer informação adicional quanto aos estados excitados individuais. Dessa forma, apesar de se basear em métodos *ab-initio*, o formalismo é uma opção viável do ponto de vista de tempo computacional. O método da função resposta quadrática está implementado no programa de estrutura eletrônica DALTON.⁹¹

O programa DALTON permite a realização de cálculos teóricos de A2F usando dois métodos *ab-initio* distintos: Hartree-Fock dependente do tempo (*Time-Dependent Hartree-Fock*, TDHF) e a teoria do funcional da densidade dependente do tempo (*Time-Dependent Density Functional Theory*, TDDFT).³⁰⁻³² Devido a importância do efeito da correlação eletrônica para os processos de A1F e A2F, e também a sua forma computacionalmente econômica de incorporar a

correlação eletrônica, como já mencionado na seção anterior, o método TDDFT foi escolhido para o estudo do processo de A2F dos DPTCs.

Os cálculos das transições por dois fótons dos DPTCs foram realizados considerando os compostos no vácuo, uma vez que o programa Dalton não possui um método para a inclusão do efeito de solvente. De acordo com os resultados obtidos para os cálculos das transições por um fóton, é em princípio esperado que o funcional PBE0 seja a escolha mais apropriada (dentre as testadas) para a realização dos cálculos das transições por dois fótons para os compostos AzoDPTC, Monothio BZP e PazoDPTC, enquanto o funcional B3LYP seria a escolha mais apropriada para os compostos PhDPTC, BeDPTC e BuDPTC.

Infelizmente, o programa DALTON não permite a utilização do funcional PBE0 nos cálculos do processo de A2F, não completando o procedimento SCF (*Self Consistent Field*), sendo abortado após atingir um número máximo de ciclos. Esforços no sentido de resolver esta limitação estão sendo realizados com a ajuda de membros do grupo de Química Teórica da Wrocław University of Technology. Dessa forma, os resultados apresentados a seguir foram obtidos em cálculos empregando o funcional B3LYP e o conjunto de base 6-31+G(d).

Os resultados obtidos nesse estudo teórico foram comparados com dados experimentais, obtidos por outros alunos do Grupo de Fotônica do Instituto de Física de São Carlos. Os espectros de A2F dos compostos AzoDPTC, Monothio BZP, PazoDPTC e BuDPTC foram medidos através da técnica de varredura-Z com pulsos de 120 fs,³⁸ gerados por um amplificador óptico paramétrico. Os espectros de A2F do PhDPTC, BeDPTC e BuDPTC foram medidos usando a técnica de varredura-Z com luz branca.⁷¹ Na Fig. 31, apresentados o espectro de A2F do BuDPTC obtido por estas duas técnicas. Como pode ser observado (Fig. 31), a técnica de varredura-Z com luz branca oferece uma maior resolução espectral do espectro em relação a técnica de varredura-Z com luz de comprimento de onda discretos.

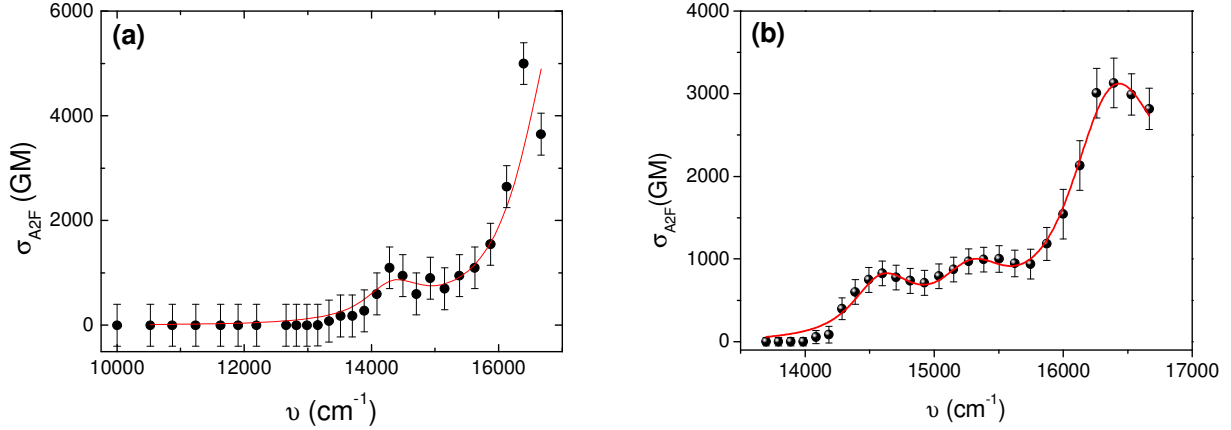


Figura 31 – Espectro de A2F do BuDPTC usando as técnicas de varredura-Z: (a) com luz de comprimento de onda discretos e (b) com luz branca. As linhas em vermelho representam as curvas teóricas obtidas pelo ajuste dos espectros experimentais usando o modelo SOS de 4 e 5 níveis, respectivamente.

Para analisar o espectro de A2F de um dado composto, e assim obter informações quanto a energia e seção de choque de A2F dos estados acessados, os espectros experimentais são ajustados utilizando a aproximação do modelo de soma de estados (*Sum-Over-States model*, *SOS model*)^{59,89,92}. Nessa aproximação, o espectro da A2F é ajustado através de:

$$\sigma(\nu) \propto \left[\frac{\nu^2}{(\nu_{ge} - \nu)^2 + \Gamma_e^2} \right] \times \left\{ \frac{A_e}{(\nu_{ge} - 2\nu)^2 + \Gamma_e^2} + \frac{A_{e'}}{(\nu_{ge'} - 2\nu)^2 + \Gamma_{e'}^2} + \frac{A_{e''}}{(\nu_{ge''} - 2\nu)^2 + \Gamma_{e''}^2} + \dots \right\} \quad (27)$$

onde o índice g se refere ao estado fundamental do sistema e e ao seu primeiro estado excitado, o qual é permitido por absorção de um fóton. e' e e'' representam estados eletrônicos de mais altas energias, para os quais as transições por dois fótons são permitidas. Γ_x é a constante de amortecimento da transição para o estado eletrônico $|x\rangle$, ν_{gx} é a frequência da transição $|g\rangle \rightarrow |x\rangle$ e ν é a frequência da luz laser de excitação, dadas em cm^{-1} . Além disso,

$A_1 = |\mu_{ge}|^2 \Delta \mu_{ge}^2 \Gamma_{eg}$, $A_2 = |\mu_{ge}|^2 |\mu_{ee'}|^2 \Gamma_{e'}$, $A_3 = |\mu_{ge}|^2 |\mu_{ee''}|^2 \Gamma_{e''}$, μ_{kl} é o momento de dipolo da

transição $|k\rangle \rightarrow |l\rangle$ e $\Delta\mu_{ge} = |\vec{\mu}_g - \vec{\mu}_{e'}|$ é o módulo da diferença entre os vetores momento de dipolo permanente dos estados $|g\rangle$ e $|e'\rangle$.

O primeiro termo dentro das chaves na eq. (27), chamado contribuição dipolar, se refere a uma transição via dois fótons para o mesmo estado eletrônico relacionado ao espectro de absorção linear (um fóton). Portanto, de acordo com as regras de seleção, este termo só está presente para moléculas não-centrossimétricas. O termo entre conchetes na eq. (27) é responsável por descrever o efeito de engrandecimento por ressonância, que ocorre quando a frequência da luz de excitação (ν) se aproxima da frequência de uma transição permitida por um fóton para o estado $|e\rangle$.

A fim de comparar os resultados teóricos com os dados experimentais, na Tabela 4 são apresentados os valores determinados para a energia e as constantes de amortecimento dos estados envolvidos no processo de dois fótons através do ajuste dos espectros de A2F dos DPTCs com o modelo SOS. Dada a resolução espectral distinta das duas técnicas de varredura-Z empregadas nas medidas experimentais, os espectros obtidos com a técnica com comprimento de onda discretos foram ajustados com o modelo SOS considerando um diagrama de quatro níveis de energia (g, e, e', e''), enquanto os espectros obtidos com a técnica com luz branca foram ajustados com o modelo SOS considerando um diagrama de cinco níveis de energia (g, e, e', e'', e''').

Para a realização do ajuste, a amplitude dos parâmetros A_x na eq. (27) foram deixados como parâmetros de ajuste, enquanto ν_{ge} e Γ_e foram obtidos através do espectro de absorção linear dos compostos. Além disso, uma vez que os espectros de A2F dos DPTCs não apresentaram nenhum pico no dobro da frequência da banda de absorção linear (Fig. 31), fica claro que o primeiro estado eletrônico dos DPTCs é permitido para a A1F, porém proibido para a A2F. Dessa forma, o termo da transição dipolar na eq. (27) deve ser nulo, ou seja, $A_e = 0$.

Tabela 4 - Parâmetros espectroscópicos obtidos do ajuste do espectro da A2F dos DPTCs usando a aproximação do modelo SOS. ^(a) Espectros obtidos via varredura-Z usando um sistema laser amplificado de femtosegundos (120 fs) e variando o comprimento de excitação usando amplificador óptico paramétrico³⁸; Modelo SOS com diagrama de quatro níveis de energia. ^(b) Espectros obtidos usando a técnica de varredura-Z com luz branca⁷¹; Modelo SOS com diagrama de cinco níveis de energia.

| Composto | $\nu_{ge'}(\text{cm}^{-1})$ | $\Gamma_{e'}(\text{cm}^{-1})$ | $\nu_{ge''}(\text{cm}^{-1})$ | $\Gamma_{e''}(\text{cm}^{-1})$ | $\nu_{ge'''}(\text{cm}^{-1})$ | $\Gamma_{e'''}(\text{cm}^{-1})$ |
|--------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| AzoDPTC ^(a) | 26316 (380 nm) | 600 | 30303 (330 nm) | 1100 | - | - |
| Monothio BZP ^(a) | 26316 (380 nm) | 850 | 29412 (340 nm) | 1200 | - | - |
| PazoDPTC ^(a) | 28571 (350 nm) | 1100 | 32051 (312 nm) | 1300 | - | - |
| PhDPTC ^(b) | 29141 (343 nm) | 681 | 30568 (327 nm) | 693 | 32652 (306 nm) | 860 |
| BeDPTC ^(b) | 29092 (344 nm) | 642 | 30521 (328 nm) | 769 | 32588 (307 nm) | 898 |
| BuDPTC ^(b) | 29161 (343 nm) | 557 | 30540 (327 nm) | 611 | 32640 (306 nm) | 859 |

É possível observar na Tabela 4 que as constantes de amortecimento dos estados eletrônicos de energia mais alta, obtidas pelo modelo SOS de quatro níveis, são maiores do que as obtidas pelo modelo SOS de cinco níveis, o que pode ser facilmente explicado pela redução do número de Lorentzianas usadas para o ajuste do espectro experimental.

Os cálculos das transições por dois fótons determinam a probabilidade $\langle \delta_{gr} \rangle$ da transição, eq. (24). A partir dessa probabilidade, a seção de choque de A2F de cada estado é determinada usando a eq. (26). Como explicitamente mostrado na eq. (26), é necessário usar o valor da constante de amortecimento (Γ_x) de cada transição para determinar as seções de choque de A2F. Nesse estudo, os valores encontrados para a constante de amortecimento de cada transição pelo modelo SOS foram utilizados para o cálculo das seções de choque de A2F teóricas.

Na Tabela 5 apresentamos os resultados obtidos nos cálculos das transições por dois fótons dos DPTCs através da teoria da resposta quadrática.³³⁻³⁵

Tabela 5 - Energia e probabilidade das transições via dois fótons dos DPTCs e seção de choque de A2F dos estados acessados, obtidos usando a função resposta quadrática (B3LYP/6-31+G(d)). A energia das transições estimadas usando o modelo SOS são também apresentadas, assim como a seção de choque de A2F extraída diretamente do espectro experimental.

| Composto | Trans. | Teórico | | | Experimental (SOS) | |
|-----------------|----------|--------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| | | ν_{gx} (cm ⁻¹) | $\langle \delta_{gf} \rangle$ (a.u.) | σ_{A2F}^{Teor} (GM) | ν_{gx} (cm ⁻¹) | σ_{A2F}^{Exp} (GM) |
| AzoDPTC | g → e' | 19680 | 344000 | 2018 | 26316 | 3600 |
| | g → e'' | 26778 | 38700 | 420 | 30303 | 7500 |
| | g → e''' | 28875 | 62200 | 429 | ##### | ##### |
| Monothio BZP | g → e' | 20406 | 290000 | 1291 | 26316 | 1250 |
| | g → e'' | 25890 | 33200 | 238 | 29412 | 4500 |
| | g → e''' | 30730 | 42100 | 301 | ##### | ##### |
| PazoDPTC | g → e' | 22100 | 84000 | 339 | 28571 | 3500 |
| | g → e'' | 30004 | 53800 | 400 | 32051 | 5500 |
| | g → e''' | 30649 | 298000 | 1957 | ##### | ##### |
| PhDPTC | g → e' | 28068 | 51700 | 544 | 29141 | 1290 |
| | g → e'' | 29036 | 10300 | 114 | 30568 | 1465 |
| | g → e''' | 30892 | 8110 | 91 | 32652 | 3313 |
| BeDPTC | g → e' | 28068 | 47200 | 527 | 29092 | 1115 |
| | g → e'' | 29116 | 11000 | 110 | 30521 | 1150 |
| | g → e''' | 30892 | 8400 | 90 | 32588 | 3178 |
| BuDPTC | g → e' | 28068 | 42200 | 543 | 29161 | 803 |
| | g → e'' | 29036 | 10200 | 141 | 30540 | 995 |
| | g → e''' | 30972 | 6110 | 62 | 32640 | 3157 |

A comparação entre os resultados teóricos e os dados experimentais agrupados na Tabela 5 será discutida com relação a dois aspectos: (1) a energia da transição eletrônica permitia por dois fótons; (2) a seção de choque de A2F dos estados.

Com relação a energia das transições por dois fótons, observa-se claramente uma boa concordância entre os valores teóricos e os determinados pelo ajuste dos espectros experimentais para os compostos PhDPTC, BeDPTC e BuDPTC, para as quais o funcional B3LYP mostrou fornecer as energias de transição mais adequadas no estudo da A1F em vácuo.⁷¹ Por outro lado, uma diferença razoável entre valores teóricos e experimentais é observado para os compostos AzoDPTC, Monothio BZP e PazoDPTC, o que evidencia a necessidade do emprego do funcional

PBE0 para a obtenção de resultados mais apropriados para estes compostos, como observado no estudo da A1F em vácuo. Contudo, a diferença entre o número de estados eletrônicos considerados no ajuste do espectro com o modelo SOS e o número de estados determinados pelos cálculos teóricos também dificulta a análise comparativa para estes compostos.

Com relação aos valores teóricos e experimentais das seções de choque de A2F dos DPTCs, podemos observar (Tabela 5) que a seção de choque de A2F de todos os estados permitido via dois fótons são subestimado pelo cálculo usando a função resposta quadrática. Este efeito é significativo para a primeira transição, $g \rightarrow e'$, sendo os valores teóricos aproximadamente duas vezes menores do que os valores experimentais, tornando-se extremamente crítico para as transições para os estados de maior energia.

A razão pela qual os cálculos usando a função resposta quadrática, em conjunto com o funcional B3LYP, subestimam a seção de choque de A2F dos estados eletrônicos dos DPTCs ainda não é conhecida. Cálculos realizados para outros compostos, como os compostos azoaromáticos, por exemplo, forneceram seções de choque teóricas em boa concordância com os dados experimentais. De qualquer forma, para a transição via dois fótons de mais alta energia considerada nesse estudo, $g \rightarrow e''$, uma possível razão para o aumento da diferença entre os dados experimentais e as seções de choque teóricas é o efeito de engrandecimento por ressonância, que realça o valor experimental da seção de choque de dois fótons quando a frequência da luz de excitação se aproxima da frequência da banda de absorção do espectro linear do composto.

6.6 Conclusões

O estudo teórico realizado teve como objetivo obter um melhor entendimento do processo de A2F dos DPTCs. Nesse sentido, os resultados para os compostos PhDPTC, BeDPTC e BuDPTC são considerados satisfatórios. No entanto, os cálculos das transições de dois fótons empregando o funcional PBE0 para os compostos AzoDPTC, Monothio BZP e PazoDPTC são ainda necessários para uma melhor avaliação da qualidade dos resultados obtidos com o método da função resposta quadrática.

Dos resultados obtidos até o momento, concluí-se que, com o uso do funcional apropriado, os cálculos teórico empregando o método da função resposta quadrática podem fornecer, com razoável precisão, a energia dos estados eletrônicos envolvidos no processo de A2F dos DPTCs, as quais são usualmente estimadas pelo ajuste do espectro de A2F usando o modelo SOS. Os cálculos teóricos subestimaram a seção de choque de A2F dos estados eletrônicos dos DPTCs, sendo este efeito mais crítico para a transição para o estado de maior energia, onde o efeito de engrandecimento por ressonância contribui para a divergência entre valores teóricos e experimentais.

Considerando as limitações de cada técnica experimental utilizada para a obtenção do espectro de A2F, podemos concluir que os cálculos teóricos podem ser considerados como uma importante ferramenta na investigação do processo de A2F de novos materiais. A técnica de varredura-Z com comprimentos de onda discretos, oferece a oportunidade de mapear a não linearidade ao longo de uma larga região espectral ($\sim 500\text{--}2100$ nm). Porém, os espectros obtidos com essa técnica possuem resolução espectral de aproximadamente 10 nm. Portanto, algumas estruturas dos espectros, que podem estar associadas a diferentes estados eletrônicos, muitas vezes não são observadas. Por outro lado, a técnica de varredura-Z com luz branca oferece maior resolução espectral, mas é limitada quanto a largura da região espectral ($\sim 500\text{--}750$ nm) em que é aplicável. Por estas razões, a metodologia teórica aqui utilizada se apresenta como uma interessante ferramenta na investigação do processo de A2F de novos materias.

“Há noites que eu não posso dormir de remorso por tudo o que eu deixei de cometer.”

Mário Quintana

Capítulo 7 Controle coerente do processo de absorção de dois fótons

7.1 Introdução

Até o presente momento, não é claro o quão eficiente pode ser o controle coerente do processo de absorção de dois fótons (A2F) em sistemas moleculares, sendo as inúmeras características espectroscópicas desses sistemas a principal dificuldade para a obtenção de informações esclarecedoras. Uma das possíveis maneiras de realizar um estudo compreensível desse tema é o uso de pulsos ultracurtos com configurações de fase definidas, as quais podem ser facilmente obtidas através do uso de técnicas de formatação de pulsos.

Dessa forma, nosso estudo do controle coerente do processo de A2F em compostos orgânicos foi realizado utilizando duas funções (máscaras) de fase espectrais distintas. Primeiramente, empregamos uma máscara de fase senoidal, imposta ao pulso ultracurto através da técnica de formatação via espelho deformável. Em seguida, uma função de fase do tipo degrau foi introduzida ao pulso ultracurto empregando uma nova técnica de formatação via um modulador de cristal líquido (*Spatial Light Modulator* – SLM).

Na primeira parte desse estudo, a máscara de fase senoidal^{16,19} foi utilizada no controle coerente do processo de A2F dos compostos orgânicos fluorescentes. A eficiência do controle foi analisada a partir da modulação sofrida pela A2F mediante a varredura da função senoidal ao longo do espectro do pulso. A banda espectral do pulso ultracurto foi sintonizada em três comprimentos de onda diferentes, a fim de obtermos informações que pudessem esclarecer as distintas modulações (controle) da A2F observadas.

A segunda parte desse estudo foi realizada usando uma máscara de fase do tipo degrau, com amplitude π . Várias simulações foram realizadas com esta função de fase a fim de se obter as condições necessárias ou favoráveis para a realização do controle do processo de A2F de compostos orgânicos. Descreveremos também nesse capítulo, de forma sucinta, a técnica de formatação via modulador de cristal líquido, recentemente implementada em nosso laboratório.

7.2 Controle do processo de A2F usando configuração de fase espectral senoidal

7.2.1 Introdução

Para a interação de um pulso ultracurto com um sistema atômico (níveis eletrônicos – linhas espectrais discretas), Fig. 32, a probabilidade de induzir uma transição via A2F (S_2), se a interação é não-ressonante (sem estados intermediários), é dada por¹⁶

$$S_2(\omega_0) \propto \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E(\omega_0/2 - \Omega)E(\omega_0/2 + \Omega)d\Omega \right|^2 \quad (28)$$

onde $E(\omega)$ representa o campo elétrico da componente espectral de frequência ω do pulso e é dado por $E(\omega) = A(\omega) \cdot \exp[i\Phi(\omega)]$, sendo $A(\omega)$ e $\Phi(\omega)$ sua amplitude e fase espectral, respectivamente. A eq. (28) descreve o fato que a transição via A2F ocorre para todos os pares de fótons do pulso de excitação cujas frequências são complementares para induzir a transição

eletrônica em frequência ω_0 do sistema. Por esta razão, todas as componentes espectrais do pulso contribuem para a efetiva A2F induzida no sistema, e a probabilidade da transição pode ser controlada através da manipulação da fase das componentes espectrais do pulso.

Na ausência de estados intermediários reais, para um pulso com o espectro centrado na frequência da transição via dois fótons degenerada do sistema, $\omega_0/2$, é obvio que a probabilidade da transição via A2F $S_2(\omega_0)$ é otimizada para pulsos LT ($\Phi(\omega) = 0$). No entanto, para um pulso com o mesmo espectro $|A(\omega)|^2$ porém modulado por qualquer configuração de fase espectral anti-simétrica, centrada em $\omega_0/2$, isto é, $\Phi(\omega_0/2+\Omega) = -\Phi(\omega_0/2-\Omega)$, $S_2(\omega_0)$ é idêntica àquela induzida pelo pulso LT.¹⁶ Embora uma configuração de fase anti-simétrica centrada em $\omega_0/2$ não afete $S_2(\omega_0)$, uma configuração de fase simétrica (centrada em $\omega_0/2$), isto é, $\Phi(\omega_0/2+\Omega) = \Phi(\omega_0/2-\Omega)$, pode ser usada para cancelar completamente $S_2(\omega_0)$ em um sistema atômico.

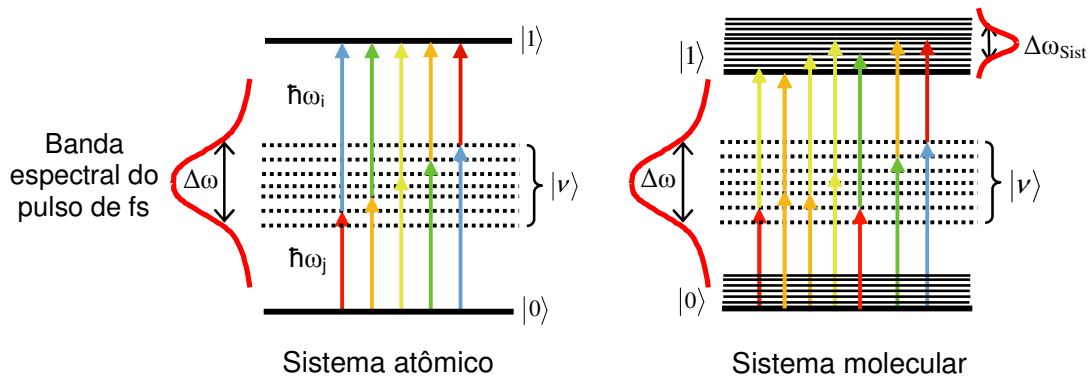


Figura 32 – Diagrama das transições via absorção de dois fótons não-degeneradas (distintos pares de fótons) em sistemas atômicos (à esquerda) e moleculares (à direita) controladas pela formatação da fase espectral do pulso.

Por outro lado, a probabilidade de induzir uma transição via A2F em sistemas moleculares é dada por¹⁹

$$S_2(\Delta\omega_{Sist}) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} g_{A2F}(\omega) \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E(\omega/2 - \Omega) E(\omega/2 + \Omega) d\Omega \right|^2 d\omega \quad (29)$$

que descreve a convolução da amplitude do espectro de segunda ordem do pulso de excitação com a função $g_{A2F}(\omega)$, que descreve a largura de linha do estado eletrônico do sistema molecular envolvido no processo de A2F; $g_{A2F}(\omega)$ é responsável pela introdução do efeito da perda da condição de ressonância discreta sobre a transição por dois fótons para estados excitados (níveis eletrônicos – bandas, $\Delta\omega_{\text{Sist}}$) em sistemas moleculares. No caso da A2F em sistemas moleculares, a condição da configuração de fase espectral simétrica e anti-simétrica não pode ser simultaneamente satisfeita para todas as possíveis frequências de transição ω . Dessa forma, nestes sistemas é impossível realizar um cancelamento total da A2F usando qualquer modulação de fase espectral simétrica sobre o pulso.

7.2.2 Resultados e discussões

Para o estudo do controle do processo da A2F usando uma função de fase senoidal, selecionamos os compostos AzoDPTC, BeDPTC, MEH-PPV, coumarina 522 e fluoresceína. Dentre todos os DPTCs, selecionamos os compostos AzoDPTC e BeDPTC devido ao maior deslocamento espectral entre seus espectros de absorção linear (A1F), enquanto os demais compostos, como apresentado na Fig. 7, foram selecionados por apresentarem espectros de absorção linear bem distintos dos DPTCs.

Para a realização dessa investigação, o oscilador laser de Ti:Safira (~ 5 nJ de energia/pulso e taxa de repetição de 86 MHz) foi ajustada para fornecer pulsos com 40 nm de largura de banda (~ 25 fs de duração na condição LT) e centrado em três comprimentos de onda diferentes (760, 800 e 840 nm). O espelho deformável, controlado via computador, foi usado para manipular a fase das componentes espectrais do pulso ultracurto de excitação.

Os pulsos formatados (no espaço de fase) são focalizados nas amostras usando uma lente com $f = 10$ cm. O feixe de excitação é modulado por meio de um *chopper*, permitindo que o sinal do processo óptico não-linear possa ser monitorado usando um amplificador *lock-in*. A intensidade da FEA2F foi coletada perpendicularmente a cubeta usando um fotodetector acoplado a uma fibra óptica. Um filtro apropriado foi utilizado para bloquear a luz oriunda do espalhamento do laser de excitação. A montagem experimental utilizada é apresentada na Fig. 33.

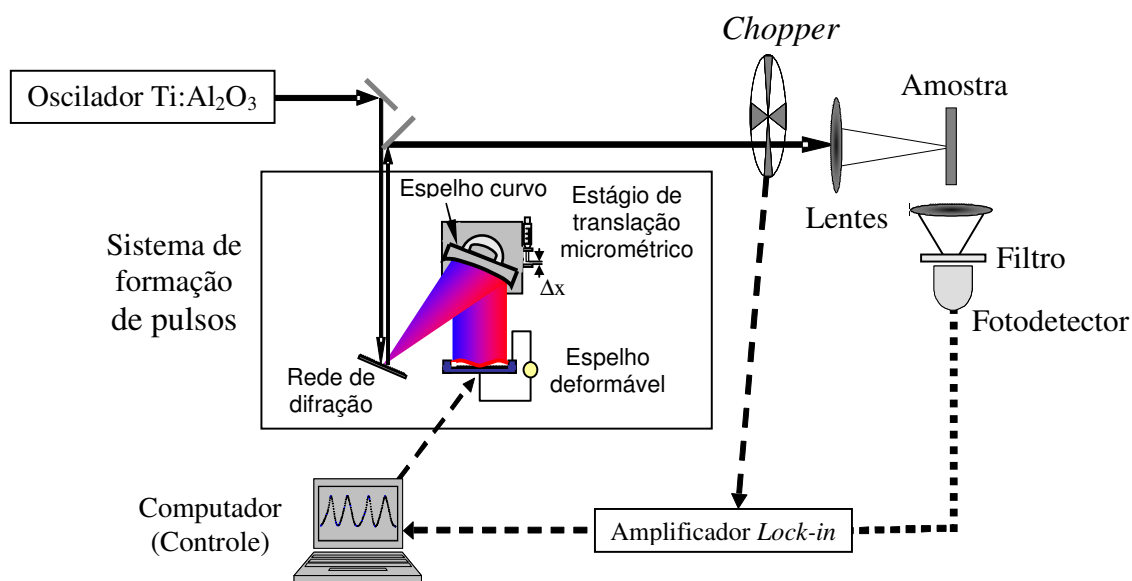


Figura 33 – Aparato experimental usado para a formatação do pulso ultracurto e monitoramento do processo de A2F.

Em nossa investigação, usamos uma função de fase espectral senoidal,^{16,19} dada por $\Phi(\Omega) = a \cdot \cos(\beta\Omega + \delta)$, onde a e β são a profundidade e periodicidade da modulação, respectivamente, e δ um termo de fase. Através da varredura de δ de 0 a 4π , impomos sequencialmente modulações de fase simétrica e anti-simétrica sobre as componentes espectrais do pulso, e analisamos a eficiência do controle sobre o processo da A2F.¹⁶

Os resultados obtidos com a banda espectral do pulso centrada em 800 nm são apresentados na Fig. 34. A modulação de fase senoidal imposta ao espelho deformável foi preparada utilizando os seguintes parâmetros: $\alpha = 1 \mu\text{m}$ e $\beta = 3\pi/\Delta\omega = 3,108 \times 10^{-14} \text{ rad}^{-1}$, onde $\Delta\omega$ é a largura da banda espectral do pulso. Os dados experimentais foram normalizados de modo que a intensidade máxima da FEA2F observada para cada composto seja 1.

Além de analisar o efeito da formatação de fase do pulso sobre o processo de A2F, analisamos também o efeito dessa formatação sobre a intensidade do processo de geração do segundo harmônico (GSH) de um cristal KDP (0,2 mm de espessura). Uma vez que usamos um cristal KDP fino (ampla condição de casamento de fase), a aceitação espectral do cristal é maximizada e a intensidade do processo de GSH dependente apenas da intensidade efetiva do pulso. Dessa forma, a modulação observada na intensidade da GSH foi utilizada como sinal de

referência da modulação da intensidade efetiva do pulso. No caso do segundo harmônico, o efeito da modulação de fase do pulso foi monitorado no campo distante usando um fotodetector e um filtro para bloquear a luz infravermelha do feixe laser fundamental.

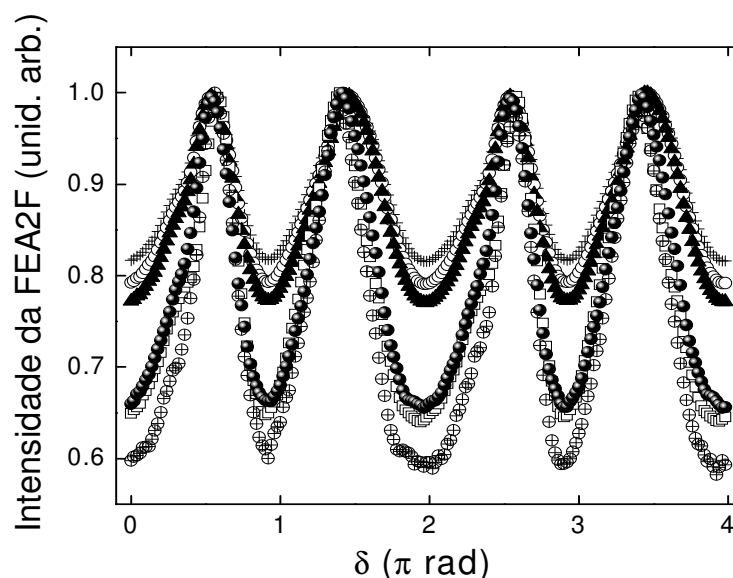


Figura 34 – Modulação da A2F (e GSH) dos compostos investigados (e cristal KDP) obtida varrendo a função de fase senoidal (δ de 0 a 4π rad), para o pulso de femtossegundo centrado em 800 nm com largura de banda de 40 nm (FWHM) e duração temporal de ~ 25 fs. (+) MEH-PPV, (o) fluoresceína, (▲) coumarina 522, (●) BeDPTC, (□) AzoDPTC and (⊕) GSH.

Como podemos observar na Fig. 30, a eficiência da modulação obtida sobre o processo de A2F foi bastante diferente, sendo de $\sim 20\%$ para o MEH-PPV, coumarina 522 e fluoresceína, e de $\sim 35\%$ para o BeDPTC e AzoDPTC. É importante mencionar que apesar das diferentes intensidades da FEA2F observadas na condição de fase simétrica ($\delta = n\pi$), para todos os compostos a intensidade na condição de fase anti-simétrica ($\delta = (2n+1)\pi/2$) foi aproximadamente 80% daquela observada na condição do pulso LT. Outra informação interessante ilustrada na Fig. 34 é que o processo de GSH sofreu modulação, devido a varredura da configuração de fase senoidal, maior do que aquela observada para qualquer um dos compostos investigados.

O efeito da banda espectral do pulso laser sobre a eficiência da modulação (controle) do processo de A2F desses compostos, usando a função de fase senoidal, também foi investigada. Os resultados obtidos para pulsos com 40 nm de largura de banda e centrados nos comprimentos de onda 760, 800 e 840 nm foram agrupados e são apresentados na Fig. 35.

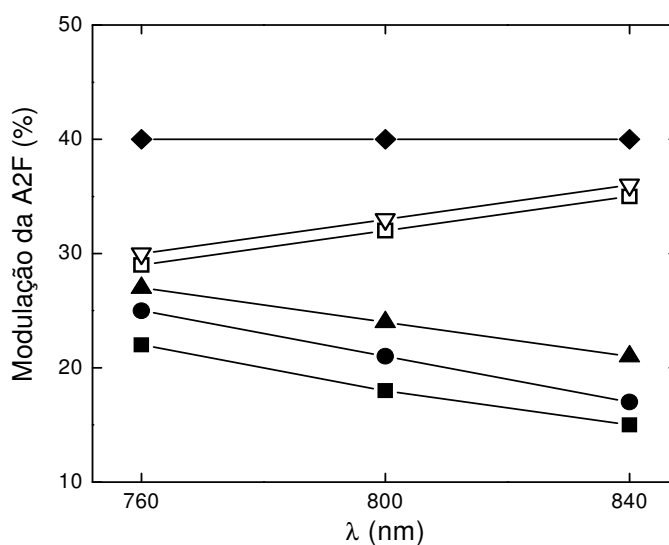


Figura 35 – Modulação do processo de A2F dos compostos investigados usando pulsos ($\Delta\lambda \sim 40\text{nm}$) centrados em três diferentes comprimentos de onda, 760, 800 and 840 nm. (■) MEH-PPV, (●) fluoresceína, (▲) coumarina 522, (□) BeDPTC, (▽) AzoDPTC e (◆) SHG.

Como pode ser observado na Fig. 35, o controle do processo de A2F de cada composto orgânico foi afetado pelo deslocamento da banda espectral do pulso. Para o processo da GSH, eficiências de modulação similares foram observadas para as três condições. A informação mais importante fornecida pela Fig. 35 é, no entanto, a constatação de que a amplitude da modulação do processo da A2F dos compostos AzoDPTC e BeDPTC aumenta quando a banda espectral do laser é deslocada em direção a região do infravermelho (760 nm \rightarrow 840 nm), enquanto para os compostos MEH-PPV, coumarina 522 e fluoresceína a amplitude da modulação aumenta quando a banda espectral do laser é deslocada em direção a região do ultravioleta (840 nm \rightarrow 760 nm).

Através dos resultados apresentados na Fig. 34, podemos concluir que a menor eficiência na modulação da A2F observada para os compostos coumarina 522, fluoresceína e MEH-PPV está relacionada a menor dependência do processo de A2F desses compostos com relação a modulação da intensidade do pulso de excitação do que o processo de A2F dos compostos AzoDPTC e BeDPTC. Do ponto de vista do efeito de interferência quântica intrapulso que rege a A2F, os resultados obtidos nos mostram que a interferência construtiva que atua no processo de A2F para coumarina 522, fluoresceína e MEH-PPV é menos afetada pela configuração de fase simétrica ($\delta = n\pi$) do que a interferência construtiva que atua no processo de A2F dos DPTCs. Além disso, é interessante observar que, apesar da configuração de fase simétrica afetar de maneira distinta a interferência quântica intrapulso do processo de A2F dos compostos

investigados, a configuração de fase anti-simétrica afeta de maneira bastante similar a interferência quântica do processo para todos os compostos, diminuindo a intensidade da FEA2F à aproximadamente 80% da intensidade observada na condição do pulso LT.

Uma vez que a modulação da intensidade do pulso foi similar para as três condições testadas (760, 800 e 840 nm), o aumento na modulação do processo de A2F dos compostos AzoDPTC e BeDPTC quando deslocamos o espectro do pulso laser para o infravermelho (Fig. 35), está relacionado ao fato de que a interferência quântica intrapulso passar a ser mais inibida pela configuração de fase simétrica (efeito destrutivo). O processo de A2F é, nesse caso, tão eficientemente modulado quanto o processo da GSH (intensidade do pulso de excitação), o que indica que a modulação do processo de A2F nesse caso tende a se tornar diretamente relacionado apenas a modulação da intensidade efetiva do pulso de excitação. Por outro lado, quando o pulso foi centrado em 760 nm a modulação do processo da A2F diminuiu (Fig. 35). Neste caso, apesar da mesma modulação da intensidade do pulso, a interferência quântica intrapulso é afetada de maneira mais fraca pela configuração de fase simétrica e, por conseguinte, o processo de A2F é então modulado de maneira menos eficiente.

Para os compostos MEH-PPV, coumarina 522 e fluoresceína, por sua vez, a interferência quântica construtiva do processo de A2F foi inibida de maneira mais eficiente pela configuração de fase simétrica quando o pulso foi centrado em 760 nm do que quando centrado em 840 nm. Por esta razão, o processo de A2F desses compostos foi mais eficientemente modulado com o pulso centrado em 760 nm, quando a intensidade do processo de A2F tende a se tornar efetivamente mais dependente da intensidade do pulso de excitação, do que quando centrado em 840 nm.

Como discutido acima, as diferenças observadas no controle do processo de A2F estão relacionadas ao distinto efeito da configuração de fase do pulso sobre a interferência quântica intrapulso de cada composto. A partir dos resultados apresentados na Fig. 34, e considerando-se os espectros de absorção apresentados nas Fig. 5 e 7, se poderia imaginar que o deslocamento espectral entre o espectro do pulso de excitação e a banda de absorção dos compostos explicaria, ao menos parcialmente, a distinta intensidade com que a configuração de fase espectral do pulso afeta a interferência quântica intrapulso em cada composto. No entanto, como explicitamente mostrado na eq. (29), é a sobreposição espectral entre o espectro de segunda ordem do pulso de

excitação e a banda do estado eletrônico envolvido na transição via dois fótons de cada composto o principal aspecto a ser considerado para interpretar os resultados obtidos.

A interpretação e discussão dos resultados obtidos no controle da A2F dos compostos investigados foi também auxiliada por simulações, realizadas considerando-se a equação que descreve a probabilidade da transição do processo da A2F para sistemas moleculares e as características do pulso e dos compostos investigados, eq. (29). As simulações realizadas, assim como as conclusões adicionais obtidas a partir de seus resultados são apresentadas na próxima seção.

7.2.3 Simulações e discussões

Com o objetivo de melhor entender nossos resultados experimentais, assim como nossas interpretações, utilizando a eq. (29) e considerando todos os parâmetros envolvidos no processo, simulações da modulação da probabilidade de transição via dois fótons (S_2) foram realizadas. As simulações empregaram valores apropriados para os parâmetros que descrevem o espectro do pulso laser e a função de fase senoidal imposta ao espelho deformável, obtidos diretamente do nosso experimento, e as características da transição via dois fótons dos compostos investigados. No caso das transições via dois fótons, as características relevantes são a energia da transição e a largura de linha do estado eletrônico envolvido no processo. Essas informações foram obtidas da literatura.^{93,94}

O espectro de A2F do MEH-PPV em clorofórmio, determinado através da técnica de varredura-Z com luz branca,⁹³ indica a presença de um estado permitido por dois fótons em 3,68 eV (~340 nm). O espectro de A2F do composto coumarina 522 e fluoresceína em metanol ainda não foram experimentalmente determinados. No entanto, o espectro de A2F da fluoresceína em água (pH 11) e da coumarina 485 em metanol, que possui um espectro de absorção linear similar ao da coumarina 522 investigada nesse trabalho, foram reportados por Makarov et al.⁹⁴ e indicam que ambos compostos apresentam um estado permitido por dois fótons em torno de 3,20 eV (~390 nm).

Os DPTCs apresentam estados permitidos por dois fótons na região de mínimo do espectro de absorção linear. Para os DPTCs investigados nesse trabalho, o centro da banda de A2F, disponível para a excitação em torno de 800 nm, está localizado em torno de 2,95 eV (~420 nm). A fim de comparar os resultados das simulações com os resultados experimentais (Figs. 34 e 35), separamos os compostos investigados em dois grupos, assumindo um estado permitido via dois fótons para cada um deles. Um estado permitido em 3,70 eV foi assumido nas simulações para reproduzir a tendência observada para os compostos MEH-PPV, coumarina 522 e fluoresceína (grupo 1), enquanto um estado permitido em 2,95 eV foi considerado para reproduzir a tendência observada para os DPTCs (grupo 2). Para ambos os casos, dados os espectros experimentais disponíveis, uma largura de linha de aproximadamente 0,88 eV (~80 nm) foi assumida.

Na Fig. 36 apresentamos os resultados das simulações realizadas com a banda espectral do pulso centrada em 800 nm.

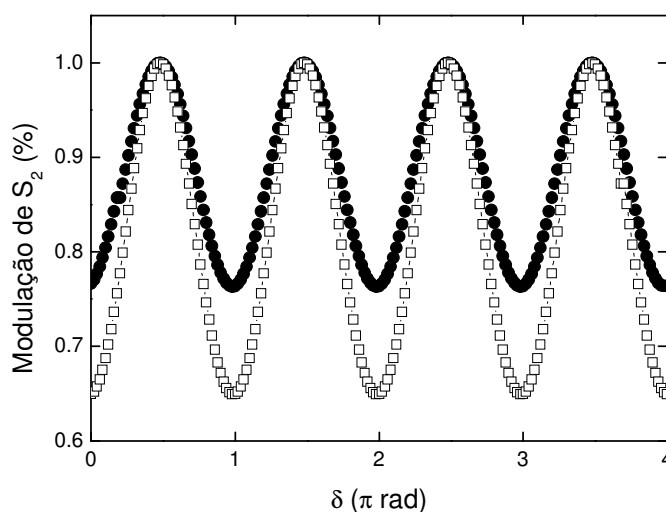


Figura 36 – Resultados obtidos nas simulações da modulação da probabilidade de transição via dois fótons (S_2), varrendo uma função de fase senoidal sobre a banda espectral do pulso ($\Delta\lambda \sim 40$ nm) centrada em 800 nm. (●) grupo 1 – representa os compostos MEH-PPV, fluoresceína e coumarina 522. (□) grupo 2 – representa os DPTCs.

Como pode ser visto na Fig. 36, as simulações considerando estados permitidos por dois fótons em 3,70 eV e 2,95 eV para os compostos do grupo 1 e 2 respectivamente, forneceram amplitudes de modulação em acordo com aquelas observadas experimentalmente (Fig. 34). Como em nosso experimento, na simulação considerando a banda do pulso centrada em 800 nm, a

amplitude de modulação da probabilidade da A2F foi maior para os compostos do grupo 2 (DPTCs).

Simulações considerando a banda do pulso centrada em 760 e 840 nm foram também realizadas a fim de verificar se as tendências observadas experimentalmente (Fig. 35) seriam também reproduzidas. Na Fig. 37 reunimos os resultados obtidos nas simulações com o pulso centrado nos três comprimentos de onda distintos.

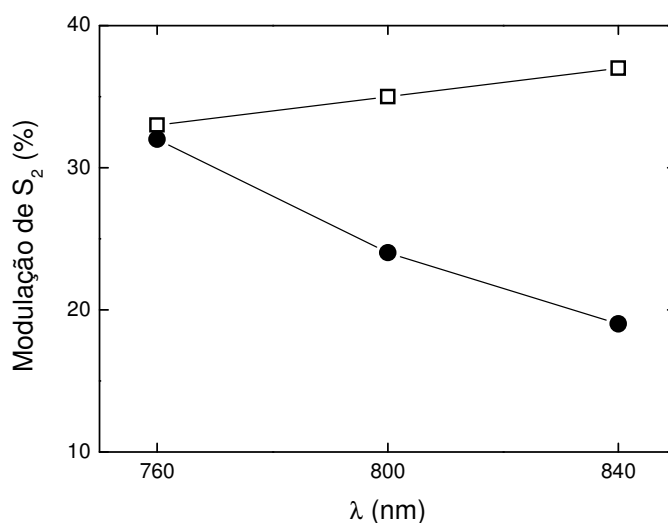


Figura 37 – Resultados obtidos nas simulações da modulação da probabilidade de transição via dois fótons (S_2), varrendo uma função de fase senoidal sobre a banda spectral do pulso ($\Delta\lambda \sim 40$ nm) centrada nos comprimentos de onda 760, 800 e 840 nm. (●) grupo 1 – representa os compostos MEH-PPV, fluoresceína e coumarina 522. (□) grupo 2 – representa os DPTCs.

Como pode ser observado, as simulações considerando um estado permitido via dois fótons em 3,70 eV, e que portanto considera um estado centrado em uma frequência maior do que a frequência central do espectro de segunda ordem do pulso para as três condições (760, 800 e 840 nm) simuladas, descreve corretamente a tendência observada experimentalmente (Fig. 35) para os compostos do grupo 1, isto é, a modulação da A2F diminui quando a banda espectral do pulso é deslocada para comprimentos de onda maiores. A tendência experimental observada para os compostos do grupo 2 (Fig. 35) também é corretamente descrita pelas simulações. Considerando um estado permitido via dois fótons em 2,95 eV, isto é, um estado centrado em uma frequência menor ou igual a frequência central do espectro de segunda ordem do pulso para todas as condições simuladas, a modulação da A2F aumenta quando a banda espectral do pulso é deslocada para comprimentos de onda maiores.

Portanto, com base nos resultados obtidos nas simulações, podemos afirmar que o distinto posicionamento dos estados envolvidos no processo de A2F em relação ao espectro de segunda ordem do pulso, isto é, um deslocamento positivo ou negativo no espaço de frequência, é a principal razão para as duas diferentes tendências observadas na Fig. 35. Além disso, as simulações também demonstram que para ambos os casos (deslocamento positivo ou negativo entre o estado eletrônico e o espectro de segunda ordem do pulso), a modulação (controle) do processo de A2F é sempre ampliada quando a sobreposição entre o espectro de segunda ordem do pulso e a banda do estado de dois fótons é aprimorada.

7.3 Controle do processo de A2F usando função de fase degrau

7.3.1 Introdução

Dentre as diferentes formatações de fase utilizadas no controle do processo de A2F, a configuração de fase degrau se apresenta como uma importante oportunidade de se ter acesso a informações adicionais sobre o processo de A2F em compostos orgânicos.

Os trabalhos pioneiros de Meshulach e Silberberg^{16,17} mostraram que o controle coerente através da manipulação da fase espectral do pulso pode ser realizado em processos multifotônicos não-ressonantes que envolvam estados eletrônicos com linha estreitas, como sistemas atômicos. Para enfatizar o papel da coerência no controle desses processos, eles limitaram suas investigações ao uso de pulsos formatados no espaço de fase, permanecendo inalterado seu espectro e energia. Em um de seus trabalhos, eles usaram uma função de fase degrau para estudar o controle do processo de A2F em uma amostra atômica de césio (gás).¹⁷ Nesse trabalho, os autores explicitamente demonstram a perda do controle coerente da A2F quando substituímos a amostra atômica (linha estreita) por uma amostra com estados eletrônicos com ampla largura de linha (bandas). Seus resultados mostram que o processo de A2F na amostra atômica pode ser totalmente controlado usando-se a função de fase degrau. Por outro lado, para a amostra do corante coumarina 6H, nenhum controle do processo de A2F foi obtido em medidas usando

pulsos de femtosegundo com uma banda espectral de 14 nm (pulso LT \sim 50fs), estando a diminuição da A2F observada para esta amostra associada apenas a diminuição da intensidade do pulso devido a introdução da fase espectral.¹⁷

Os resultados obtidos em algumas simulações por nós realizadas, despertaram nosso interesse em investigar, de maneira mais aprofundada, a possibilidade controlar o processo de A2F de compostos orgânicos usando a função de fase degrau. Nesse sentido, o trabalho teórico-experimental usando a função de fase degrau tem dois objetivos principais; (i) mostra que mesmo para compostos orgânicos o controle coerente do processo de A2F pode ser realizado, desde que um limiar da razão entre a largura de banda pulso e da linha do estado eletrônico envolvido no processo de dois fótons seja satisfeito; (ii) demonstrar que, através da varredura da função de fase degrau ao longo do espectro do pulso, é possível determinar a energia do estado envolvido no processo da A2F.

Apresentamos a seguir os resultados das simulações do controle da A2F variando a largura de linha do estado eletrônico envolvido no processo, considerando um pulso com largura de banda bem definida e fase definida por uma função do tipo degrau. Em seguida, descrevemos a montagem experimental implementada para a realização dos experimentos com a função degrau, que se difere do aparato utilizado no trabalho com a máscara de fase senoidal, principalmente, pela utilização de um modulador de cristal líquido (*Spatial Light Modulator* - SLM) ao invés do espelho deformável.

7.3.2 Simulações e discussões

Da mesma forma como realizado com a máscara de fase senoidal, para as simulações com a função de fase degrau recorreremos a eq. (29),¹⁹ utilizando os valores apropriados para os parâmetros que descrevem o espectro do pulso laser e a configuração de fase espectral.

Simulamos o efeito da varredura de uma função degrau com amplitude π sobre o processo de A2F, considerando um pulso centrado em 800 nm e largura de banda de 40 nm (FWHM – *full width at half maximum*). O pulso de excitação é modificado pela função degrau deslocada de δ da frequência central do pulso, ω_l . Dessa forma, o espectro do pulso pode ser descrito por¹⁷

$$E(\omega) = \text{sech}\left(\frac{1.76\Omega}{\Delta\omega}\right) \cdot \exp\left[i\frac{\pi}{2}\text{sgn}(\Omega - \delta)\right] \quad (30)$$

onde $\Omega = \omega - \omega_1$, $\Delta\omega$ é largura da banda espectral do pulso de excitação a meia altura (FWHM) e $\text{sgn}(x) = \pm 1$ de acordo com o sinal de x . Esta função de fase degrau modifica a forma temporal do pulso, produzindo um pulso com duas corcovas separadas no tempo. Todavia, o formato temporal preciso do pulso depende de δ .

A mais importante relação dos parâmetros envolvidos nas simulações é a razão entre a largura da banda do estado de dois fótons envolvido ($\Delta\omega_{\text{Sist}}$) e do espectro de segunda ordem do pulso ($\Delta\omega_{2\text{ordem}}$). Esta razão afeta, de forma crucial, a eficiência com que a informação de fase do pulso pode ser usada para controlar a A2F. É importante lembrar que a largura da banda do espectro de segunda ordem do pulso está relacionada a largura da banda do espectro fundamental do pulso através da relação $\Delta\omega_{2\text{ordem}} = \Delta\omega/2\sqrt{2}$.

As simulações foram realizadas variando, gradativamente, a largura de linha do estado eletrônico ($\Delta\omega_{\text{Sist}}$) envolvido no processo, a fim de evidenciar o comportamento que caracterizaria o controle coerente da A2F usando a função de fase degrau. A frequência central do estado foi adotada como o dobro da frequência central do pulso ($\omega_{\text{Sist}} = 2\omega_1$), por questão de simplicidade.

Na Fig. 38 apresentamos os resultados obtidos para simulações realizadas em duas condições distintas. Na primeira (Fig. 38(a)), o sistema considerado é um amostra atômica, onde a banda do estado eletrônico dá lugar a uma linha de transição estreita, que é descrita por uma função delta de Dirac ($\delta(\omega_0)$). A segunda condição (Fig. 38(b)), trata de um sistema molecular cuja banda é descrita por uma função $g_{\text{A2F}}(\Delta\omega_{\text{Sist}})$, onde o valor adotado para $\Delta\omega_{\text{Sist}}$ é aproximadamente 3 vezes menor que o valor da largura da banda do espectro de segunda ordem do pulso ($\Delta\omega_{2\text{ordem}}$).

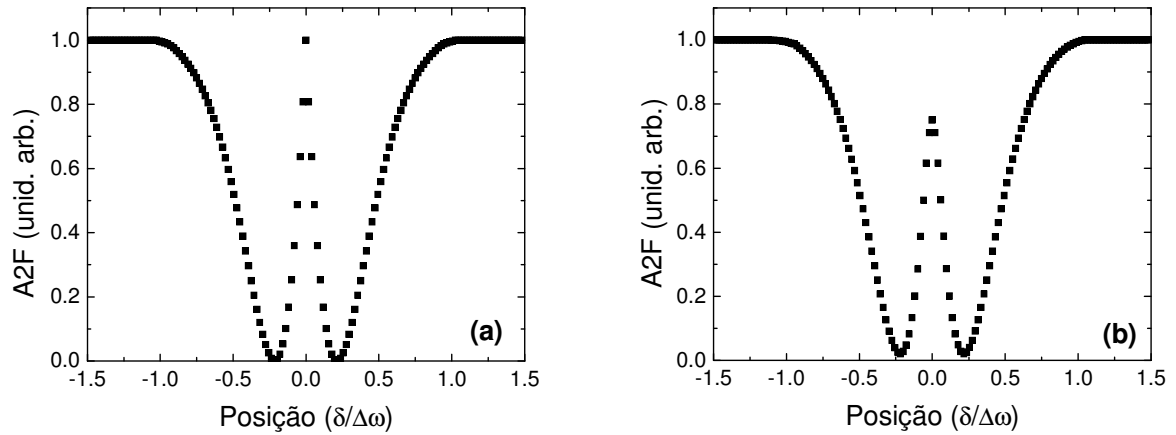


Figura 38 – Simulações da modulação da A2F em função da varredura da função de fase degrau ao longo do espectro do pulso de excitação. (a) Sistema atômico (linha de transição estreita, $\Delta\omega_{\text{Sist}} = \delta(\omega_0)$); (b) Sistema molecular (banda de transição, $\Delta\omega_{\text{Sist}} = \Delta\omega_{2\text{ordem}}/3$).

Como pode ser observado na Fig.38, quando $\delta > \Delta\omega$ a fase espectral degrau inserida ao pulso não causa nenhum efeito sobre a A2F. Assim, a intensidade da A2F se mantém igual aquela obtida para pulsos limitados por transformada ($A2F = 1$) quando $|\delta/\Delta\omega| > 1$. Quando $\delta = 0$, a estrutura da função de fase degrau é anti-simétrica. Nessa situação, a função de fase degrau não deve afetar a probabilidade da transição via dois fótons para o sistema atômico, pelas razões já discutidas na seção 7.2, o que pode ser claramente observado na Fig. 38(a). No caso de um sistema molecular, ainda que a largura de sua banda seja estreita, podemos observar pela Fig. 38 (b) que mesmo para $\delta = 0$ a probabilidade da A2F se torna menor que 1, já que a condição de fase anti-simétrica não pode ser satisfeita para todas as frequências de transição simultaneamente.

Além disso, é importante observar na Fig. 38(a) que a A2F cai a zero em duas posições ao longo da varredura do degrau de fase, ou seja, a A2F é completamente cancelada para dois valores de $\delta/\Delta\omega$. Isso implica que, nessas condições, os pulsos se comportam como pulsos escuros (*dark pulses*), ou seja, não induzem qualquer transição via dois fótons. Para o sistema molecular, nenhuma condição de cancelamento total do processo da A2F é observada quando a fase degrau é varrida ao longo do espectro do pulso (Fig. 38(b)), devido a largura de banda do estado, como mencionado anteriormente.

A assinatura do controle coerente realizado sobre a A2F usando a função de fase degrau é caracterizada pelo máximo local (pico em $\delta = 0$), e dois mínimos (em $\pm\delta$) observados quando $\delta <$

$\Delta\omega$. Observa-se que para um dado pulso ($\omega_1, \Delta\omega$), a medida que a largura da banda do estado excitado do sistema molecular aumenta, menor se torna a eficiência do controle sobre o processo de A2F. É importante esclarecer que a eficiência do controle do processo usando a função degrau é avaliada pelo contraste do valor da A2F para $\delta = 0$ (pico) e para $\pm\delta$ (vale), quando $\delta < \Delta\omega$.

Na Fig. 39 são apresentados os resultados obtidos nas simulações com $\Delta\omega_{\text{Sist}}$ 2 vezes maior do que a largura de banda do espectro de segunda ordem do pulso ($\Delta\omega_{2\text{ordem}}$), e 8 vezes maior que este valor, respectivamente.

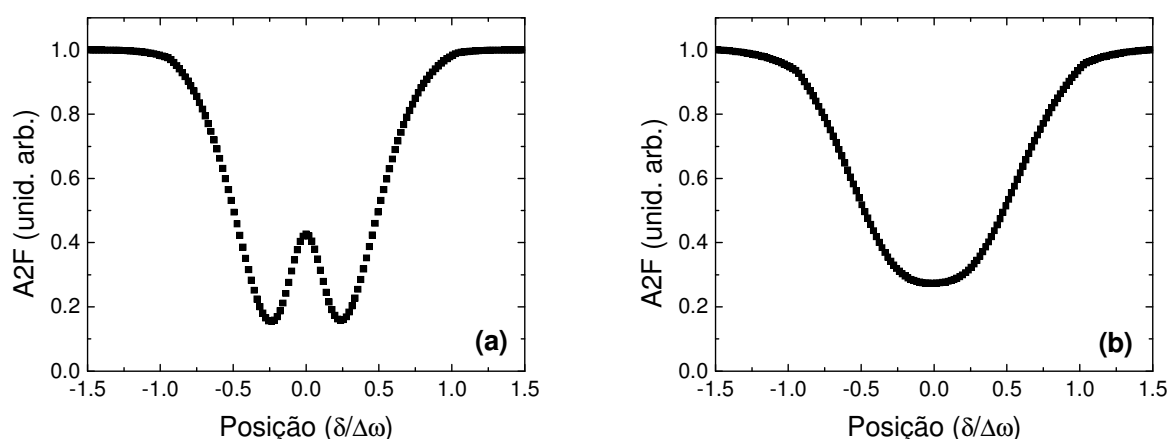


Figura 39 – Simulações da modulação da A2F em função da varredura da função de fase espectral degrau. (a) Sistema molecular com $\Delta\omega_{\text{Sist}} = 2\Delta\omega_{2\text{ordem}}$; (b) Sistema molecular com $\Delta\omega_{\text{Sist}} = 8\Delta\omega_{2\text{ordem}}$.

Como pode ser observado na Fig. 39(a), quando a largura de banda do estado eletrônico do sistema molecular é 2 vezes maior do que a da banda do espectro de segunda ordem do pulso, ainda é possível observar o pico e os vales durante a varredura da fase degrau. Porém, na condição ilustrada na Fig. 39(b), $\Delta\omega_{\text{Sist}} = 8\Delta\omega_{2\text{ordem}}$, as características da curva associada ao controle coerente desapareceram por completo, estando a redução da A2F relacionada apenas a redução da intensidade efetiva do pulso de excitação.

Em seu estudo, Meshulach e Silberberg concluem que a ampla largura de linha do estado envolvido na A2F em compostos orgânicos cancela a característica coerente observada para $\delta = 0$ quando o espectro do pulso é varrido pela fase degrau.¹⁷ Porém, nossas simulações revelam que o parâmetro crucial para a observação da característica coerente observada para $\delta = 0$ não é a largura de linha dos estados ($\Delta\omega_{\text{Sist}}$) envolvidos nas transições via dois fótons, mas sim a razão $\Delta\omega/\Delta\omega_{\text{Sist}}$ (ou $\Delta\omega_{2\text{ordem}}/\Delta\omega_{\text{Sist}}$) em que o experimento com a fase degrau é realizado.

Considerando os resultados obtidos nas simulações, podemos esperar que algum controle do processo de A2F em compostos orgânicos (banda larga) possa ainda ser observado, desde que a razão entre a largura da banda do espectro fundamental do pulso e a largura de linha do estado eletrônico acessado via dois fótons ($R = \Delta\omega/\Delta\omega_{\text{Sist}}$) seja maior ou igual a um valor limiar mínimo. Nossas simulações mostraram que este limiar mínimo é aproximadamente igual a 2, ou seja, se a largura de linha do estado eletrônico for menor ou igual a metade da largura da banda do espectro fundamental do pulso, um controle do processo da A2F usando uma função de fase degrau pode ser observado, ainda que com amplitude reduzida.

Outro aspecto interessante a ser explorado no emprego da função degrau no controle do processo de A2F de compostos moleculares, diz respeito a determinação da energia do estado eletrônico envolvido. O deslocamento espectral entre a banda do estado permitido via dois fótons e o espectro de segunda ordem do pulso afeta de maneira drástica a curva obtida a partir da varredura do degrau ao longo do espectro do pulso. A fim de ilustrar o efeito desse deslocamento, consideremos aqui as características do composto AzoDPTC, que como mencionado na seção 7.2, possui um estado permitido por dois fótons em torno de 2,95 eV (420 nm), para o qual vamos assumir uma largura de linha de 60 nm.

Na Fig. 40 apresentamos os resultados obtidos nas simulações, usando a função degrau com o espectro fundamental do pulso centrado em dois comprimentos de onda diferentes; 800 nm e 840 nm.

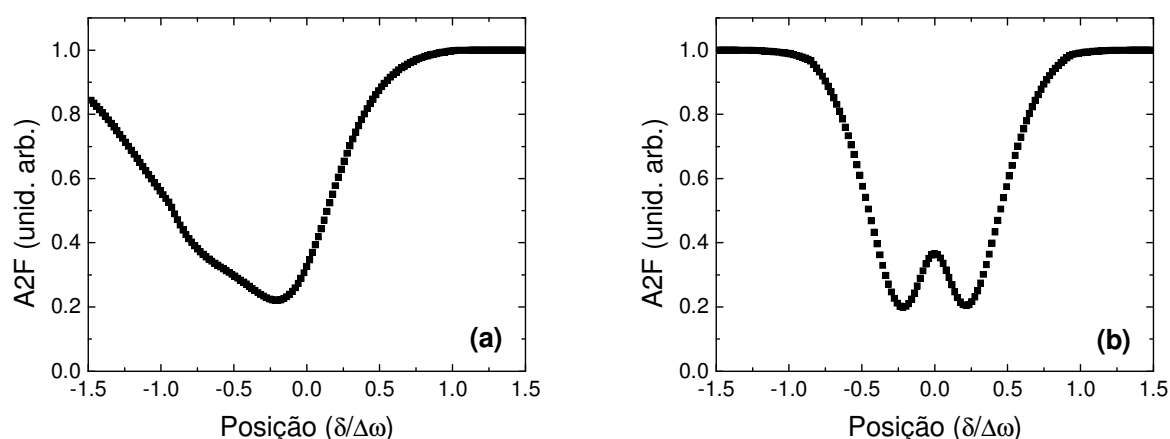


Figura 40 – Simulações da modulação da A2F do AzoDPTC (supondo uma largura de linha do estado de 60 nm) em função da varredura da função de fase degrau ao longo do espectro do pulso de excitação. (a) Com o espectro fundamental do pulso centrado em 800 nm. (b) Com o espectro fundamental do pulso centrado em 840 nm.

Como pode ser observado na Fig. 40(a), quando existe um deslocamento espectral entre a banda do estado de dois fótons e o espectro de segunda ordem do pulso, a curva obtida na varredura da fase degrau perde a sua simetria, e qualquer indício do pico decorrente do controle da A2F também é perdido. Por outro lado, quando o deslocamento entre a banda do estado e o espectro de segunda ordem do pulso é minimizado, Fig. 40(b), não apenas a simetria da curva é recuperada, mas também o pico coerente em $\delta = 0$ aparece de forma bem definida, ainda que com amplitude apenas moderada. Dessa forma, considerando a simetria da curva experimental obtida com a função degrau, é possível determinar a energia do estado permitido via dois fótons que está sendo acessado, que corresponderá a frequência central da banda espectral do pulso. Evidentemente, o uso de uma técnica de formatação com uma função de fase degrau para este fim fica limitada pela largura da banda espectral do pulso. No entanto, por outro lado, esta estratégia é capaz de determinar a energia do estado acessado via A2F com resolução espectral maior do que a técnica de varredura-Z convencional.^{44,45}

Com base nessas informações, realizamos uma investigação experimental sobre o controle do processo de A2F dos compostos fluoresceína, empregando a função de fase degrau. Para esta investigação, considerando a importância da razão entre $\Delta\omega$ e $\Delta\omega_{\text{Sist}}$, o oscilador laser de Ti:Safira foi ajustada para fornecer pulsos com a maior banda espectral possível.

7.3.3 Técnica de formatação via modulador de cristal líquido

Como mencionado na introdução desse capítulo, um novo sistema de formatação de pulsos foi utilizado no trabalho com a função de fase degrau. A principal diferença entre a montagem experimental desse sistema de formatação e aquele ilustrado na Fig. 12, se refere a troca do componente responsável pela formatação do pulso. Nessa investigação, utilizamos um modulador de cristal líquido (*Spatial Light Modulator* - SLM)⁹⁵ ao invés do espelho deformável. A seguir descreveremos, de forma sucinta, o novo sistema de formatação e o SLM.

O sistema de formatação de pulsos ultracurtos que implementamos utiliza redes de difração de 1200 linhas/mm, espelhos curvos com distância focal de 30 cm e o SLM. O sistema opera em

modo transmissivo. Os espelhos curvos e as redes de difração foram montados sobre um estágio de translação, de modo que o sistema também possa funcionar como um compressor/alargador, removendo ou adicionando dispersão linear (*chirp*) ao pulso ultracurto. Um diagrama do sistema de formatação é mostrado na Fig. 41.

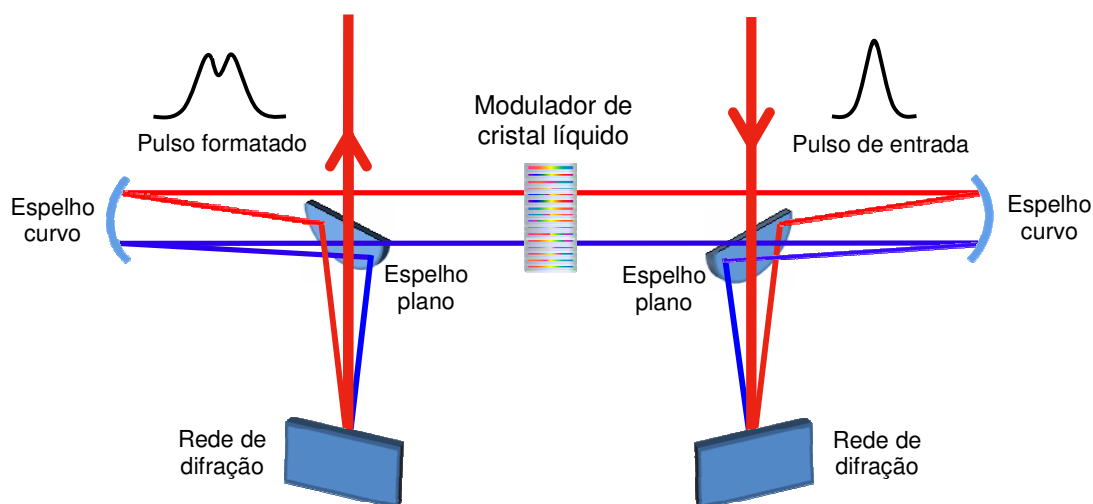


Figura 41 – Diagrama do sistema de formatação de pulsos ultracurtos usando o modulador de cristal líquido (SLM).

O SLM oferece um controle independente de cada elemento de seu arranjo linear de 640 pixels., sendo essa sua principal vantagem em comparação ao espelho deformável. Esta característica do SLM é fundamental para a realização de um estudo usando funções de fase abruptas como, por exemplo, a função degrau. De fato, essa foi a principal razão para substituição do espelho deformável pelo modulador SLM para continuidade do trabalho.

A modulação alcançada em cada elemento (pixel) do SLM, depende do nível de sinal (*offset*) aplicado a cada elemento. Sinais de 0 V a 10 V, numa escala de 12 bits de resolução, podem ser aplicados em cada pixel. Portanto, temos 4096 níveis (2^{12}) distintos de sinais, conforme pode ser observado na Fig. 42(a), onde apresentamos a modulação produzida por um pixel do SLM para uma única passagem de luz com comprimento de onda de 633 nm. Como podemos observar, quanto maior o *offset*, menor a modulação. A linha tracejada em vermelho representa o intervalo onde a modulação é linear.

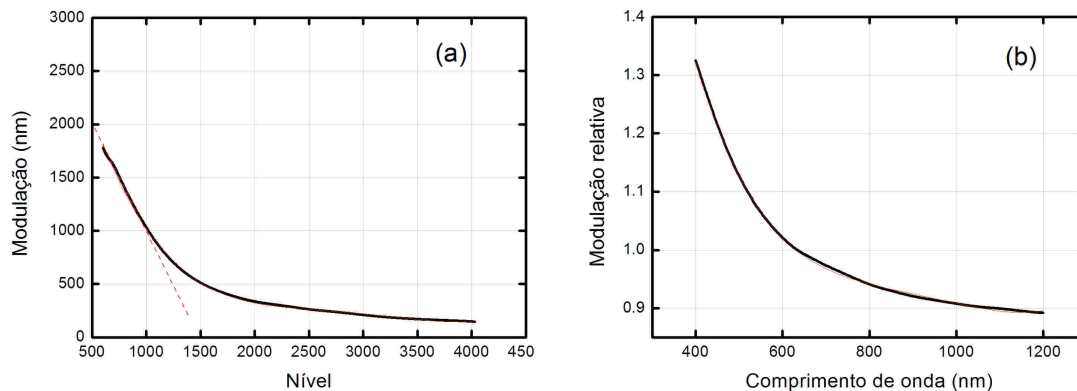


Figura 42 – Comportamento do *SLM*. (a) Modulação produzida por um pixel no *SLM* para uma única passagem em 633 nm. (b) Modulação relativa de cada comprimento de onda em relação àquela produzido em 633 nm.

O *SLM* tem seu desempenho otimizado para o intervalo entre 488 nm a 900 nm. A quantidade de modulação produzida é também uma função do comprimento de onda, devido às propriedades dispersivas do cristal líquido, sendo descrita por uma função decrescente, isto é, quanto maior o comprimento de onda menor a modulação que um dado pixel pode fornecer. Na Fig. 42(b) mostramos um gráfico da modulação em cada comprimento de onda, relativa àquela em 633 nm.

É importante mencionar que para a efetiva aplicação de uma função de fase ao *SLM*, toda a dependência da modulação produzida em cada pixel com o *offset* e comprimento de onda da luz incidente devem ser levados em consideração. O comportamento da modulação com o nível de tensão aplicada pode ser superado trabalhando com *offsets* abaixo de 1200, região onde o sistema possui resposta linear com a tensão, Fig. 42(a). A dependência da modulação com o comprimento de onda da luz, pode ser corrigida levando em consideração o comportamento observado na Fig 42(b). O programa utilizado para introduzir a função degrau ao *SLM* foi escrito na linguagem *LabVIEW*, com a colaboração do aluno de doutorado Paulo Henrique D. Ferreira, e já considera todas as correções necessárias para a correta aplicação de uma função de fase degrau de amplitude π ao pulso.

7.3.4 Resultados e discussões

Para a realização dessa investigação, o oscilador de Ti:Safira foi ajustada para fornecer pulsos com uma largura de banda espectral de 60 nm (FWHM) centrados em 780 nm.

Dentre os materiais com que temos trabalhado, e considerando as informações quanto a energia e largura de linha do estado excitado permitido por dois fótons, a fluoresceína e a coumarina 522 seriam os compostos que ofereceriam a melhor condição para que pudessemos realizar o controle coerente do processo de A2F, usando a função de fase degrau. Como já mencionado, os espectros de A2F destes compostos possuem estados permitidos em torno de 3,20 eV (~390 nm), com larguras de linha de 50 e 60 nm para a fluoresceína e coumarina 485, respectivamente.⁹⁴

Apesar da razão entre a largura da banda do pulso e a largura de linha do estado da fluoresceína ainda não satisfazer o valor limiar mínimo estimado pelas simulações realizadas, dada a limitação da banda de nosso laser, este composto foi utilizado para estudar o controle da A2F usando a função de fase degrau. O resultado da modulação da FEA2F em função da varredura do degrau de fase (amplitude π) ao longo do espectro do pulso é apresentado na Fig. 43. A figura também apresenta a modulação da intensidade do segundo harmônico (SH) em um cristal de KDP fino (0,1 mm de espessura) em função da varredura da função degrau.

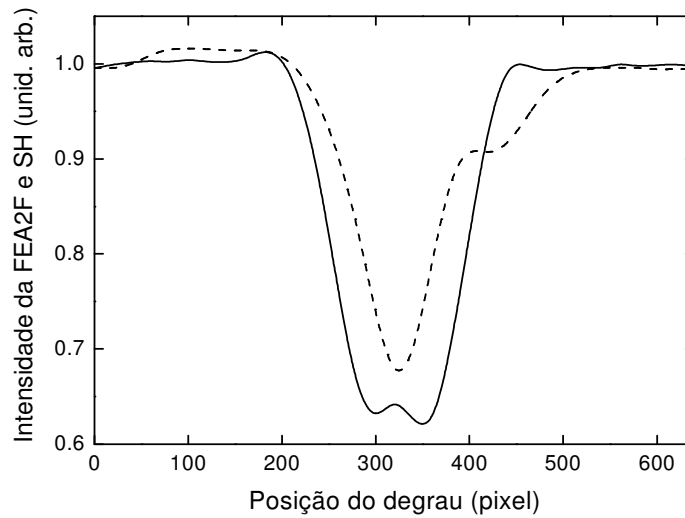


Figura 43 – Modulação da intensidade da FEA2F da fluoresceína (linha contínua) e da intensidade do SH gerado em um cristal KDP (linha tracejada), obtida varrendo a função de fase degrau (amplitude π) ao longo do espectro do pulso (banda de 60 nm).

Podemos observar na Fig. 43 que durante a varredura da função degrau a intensidade da FEA2F é atenuada gradativamente. No entanto, quando o degrau é deslocado em torno da região central do espectro do pulso, entre os pixels 280 e 360 do SLM, a intensidade da A2F sofre uma ligeira modulação. Já para a intensidade do SH, durante a varredura da função degrau sua intensidade é gradativamente atenuada durante a parte inicial da varredura (intervalo de 0 a 320), atingindo um valor mínimo que corresponde a aproximadamente 67% daquele observado para o pulso não formatado (pulso LT). Na segunda parte da varredura (intervalo de 320 a 640), observamos que a intensidade do SH volta gradativamente a subir. No entanto, quando o degrau está em torno do pixel 420 a intensidade do SH sofre uma ligeira modulação. Dada a espessura de 0,1 mm do cristal de KDP utilizado nesse experimento, o que assegura uma ampla condição de casamento de fase, podemos considerar a intensidade do SH gerado como um sinal de referência quanto a modulação da intensidade efetiva do pulso ao longo da varredura do degrau de fase.

Dada a pequena razão entre $\Delta\omega$ e $\Delta\omega_{\text{Sist}}$ em nosso experimento, não era esperado se observar qualquer modulação da A2F em torno da região da frequência degenerada da transição de dois fótons para a fluoresceína (780 nm), região em torno da qual a banda espectral do laser foi propositalmente posicionada. Além disso, a modulação observada para a intensidade da GHS chamou a atenção para um fator que pode estar afetando nossos resultados. A partir da caracterização do pulso após sua passagem pelo sistema de formatação, concluímos que o pulso

ainda possuía um *chirp* residual, mesmo com o sistema de formatação otimizado. Acreditávamos que este *chirp* residual (função de fase quadrática) somado a função degrau, pudesse explicar a inesperada modulação observada sobre os dois processos quando a função de fase degrau é varrida.

Para confirmar essa hipótese, simulações da modulação do sinal de GSH e da A2F com pulsos no limite da transformada e com um *chirp* residual foram feitas. A equação utilizada para o processo da GSH é bastante semelhante àquela que descreve a probabilidade da transição via dois fótons, eq. (29). No entanto, no caso da GSH a função $g_{A2F}(\omega)$ deve ser substituída por uma função que descreva a condição de casamento de fase do cristal para cada frequência ω do pulso. No nosso caso, dada a espessura fina do cristal utilizado, esta função foi igualada a 1 para todas as frequências da banda espectral do pulso. Com relação ao composto fluoresceína, os valores obtidos na literatura foram adotados.⁹⁴

Na Fig. 44 apresentamos os resultados obtidos na simulação da modulação da A2F e da GSH usando a função degrau de amplitude π , considerando um pulso ultracurto centrado em 780 nm, com banda espectral de 60 nm (FWHM), nas duas condições anteriormente descritas.

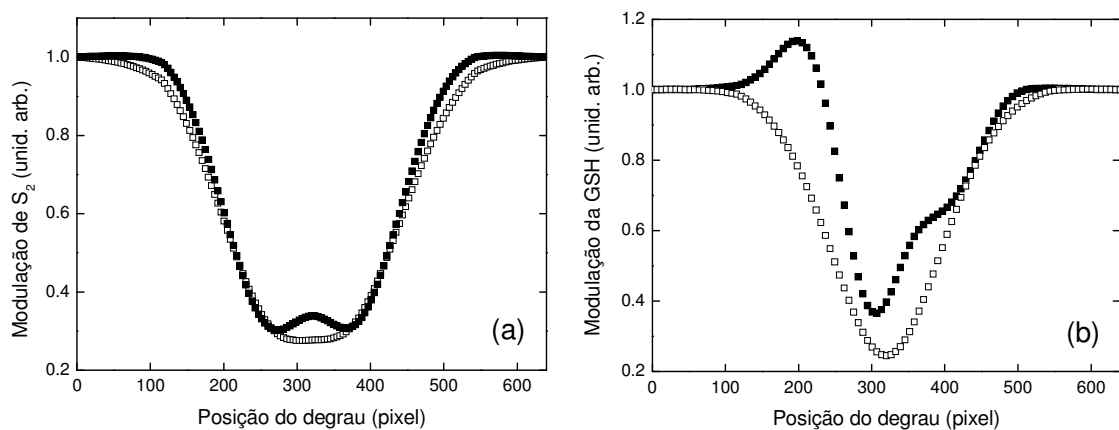


Figura 44 – Simulação da modulação da A2F (a) e da GSH (b) em função da varredura da função de fase espectral degrau. (■) Pulso com *chirp* linear residual de 300 fs^2 (pulso $\sim 55 \text{ fs}$). (□) Pulso no limite da transformada de Fourier (*chirp* = 0, pulso $\sim 15 \text{ fs}$).

Como podemos observar na Fig. 44, as simulações realizadas para os dois processos claramente explicam os resultados obtidos em nosso experimento. A mais importante informação fornecida pelas simulações é, com certeza, a explicação quanto ao pico (saliência) que surge na modulação da A2F quando o degrau é varrido ao longo do espectro do pulso. Sem um

conhecimento prévio quanto a largura de linha do estado envolvido na transição de dois fótons, a modulação observada experimentalmente, e que agora pode ser entendida como resultante da combinação de uma função quadrática (*chirp*) com uma degrau de fase com amplitude π , pode facilmente ser confundida com a característica coerente do controle da A2F, ilustrada na Fig. 39 (a).

Uma vez que o sistema de formatação via SLM já havia sido alinhado em sua condição ótima, a fim de remover o *chirp* residual do pulso, realizamos a otimização da GSH do KDP utilizando o SLM em conjunto com a algoritmo genético (AG). Após o processo de otimização, o GRENOUILLE foi utilizado para confirmar a fase espectral do pulso.

Utilizando a configuração de fase encontrada pelo AG para remover o *chirp* residual do pulso como uma configuração de fundo (*background*) do SLM, a função de fase degrau (amplitude π) foi novamente aplicada ao SLM e varrida ao longo do espectro do pulso. Nesta situação, o resultado da modulação da FEA2F da fluoresceína e da GSH do cristal KDP, agora com o pulso de fato numa condição próxima do limite da transformada de Fourier, é apresentado na Fig. 45.

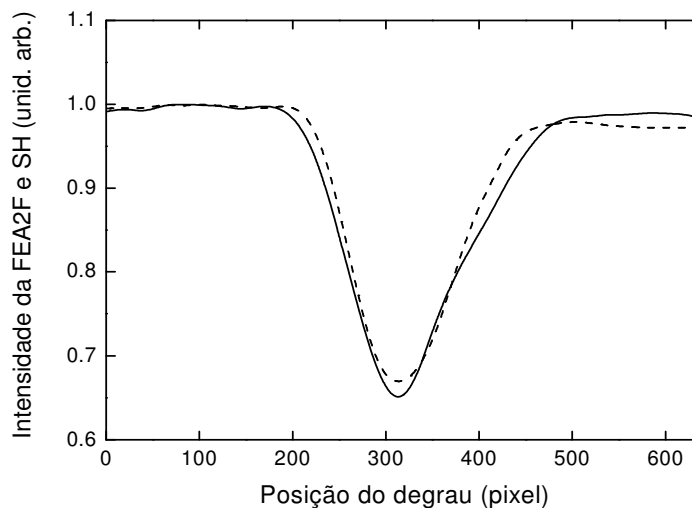


Figura 45 – Modulação da intensidade da FEA2F da fluoresceína (linha contínua) e da intensidade do SH gerado em um cristal KDP (linha tracejada), obtida varrendo a função de fase degrau (amplitude π) ao longo do espectro do pulso usando o SLM. Pulso em uma condição próxima do limite da transformada de Fourier, com largura de banda de 60 nm.

A Fig. 45 mostra que os resultados experimentais obtidos com o pulso próximo da condição do limite da transformada de Fourier são bem similares aos resultados obtidos nas simulações realizadas (Fig. 44). Além disso, mais importante ainda, o resultado obtido para a modulação da A2F da fluoresceína evidencia que a razão entre a largura de banda do estado eletrônico acessado por dois fótons e da banda espectral do laser (60 nm) não é suficiente para que seja observada a característica coerente da A2F quando a função de fase degrau de amplitude π é aplicada ao pulso.

Finalmente, estamos ainda trabalhando nesse experimento com os esforços direcionados em duas estratégias distintas. A primeira delas é a procura por compostos com bandas de absorção de dois fótons mais estreitas, localizados em torno de 3,10 eV, para que possamos obter uma comprovação experimental quanto ao possível controle da A2F usando a função de fase do tipo degrau. A segunda estratégia é a utilização de pulsos com bandas ainda mais largas do que os 60 nm (pulso LT \sim 15fs) já utilizados. Neste sentido, atualmente estamos utilizando fibras fotônicas para produzir pulsos com bandas espectrais alargadas.

"Quem começou, tem metade da obra executada."

Horácio

Capítulo 8 Conclusões e perspectivas

Neste trabalho buscamos elucidar aspectos relativos ao controle coerente do processo de A2F em compostos orgânicos, via formatação da fase espectral de pulsos ultracurtos, uma vez que ainda não é clara a eficiência de tal controle em sistemas moleculares. Nossos resultados mostraram que a eficiência do controle do processo de A2F é bastante dependente das características do pulso de excitação, bem como das características espectroscópicas dos compostos orgânicos. O estudo do controle coerente do processo de A2F foi realizado utilizando pulsos com *chirp* e pulsos formatados com duas funções (máscaras) de fase espectrais distintas.

Na investigação da A2F empregando pulsos com *chirp*, concluímos que a fluorescência excitada via absorção de dois fótons (FEA2F) não é afetada pela duração temporal ou pelo tipo de *chirp* (positivo ou negativo) introduzido ao pulso. Os resultados demonstram que após a excitação por dois fótons, a dinâmica de relaxação do estado excitado não é afetada pela interação da molécula com o pulso com *chirp*. Processos de otimização da A2F via a formatação da fase espectral do pulso em conjunto com o algoritmo genético demonstram que o pulso limitado pela transformada de Fourier (pulsos LT), e portanto com a maior intensidade, induzem a maior A2F em todos os compostos estudados.

O estudo do controle coerente do processo de A2F realizado com a função de fase do tipo senoidal mostrou que a posição relativa entre os estados envolvidos no processo de dois fótons e o espectro de segunda ordem do pulso, é um fator fundamental. Em conjunção com os resultados

experimentais, nossas simulações demonstraram que o controle do processo de A2F é ampliado quando a sobreposição entre o espectro de segunda ordem do pulso e a banda do estado de dois fótons é aprimorada. Com relação ao conhecimento da energia dos estados eletrônicos permitidos por dois fótons para os DPTCs, realizamos cálculos utilizando métodos de Química Quântica os quais se mostraram uma importante ferramenta na investigação do processo de A2F de compostos orgânicos.

No estudo do controle coerente com a função de fase do tipo degrau, nossas simulações apontaram para a possibilidade de controlar o processo de A2F de compostos orgânicos usando este tipo de função de fase, desde que um limiar entre a razão da largura de banda espectral do pulso e da linha do estado eletrônico envolvido no processo de dois fótons seja satisfeito. A investigação experimental do controle coerente da A2F da fluoresceína, usando a função de fase degrau, mostrou que pulsos com uma largura de banda de 60 nm (FWHM) ainda não são suficientes para que seja observada a característica coerente do controle da A2F. Além disso, este estudo também mostrou a necessidade de corrigir qualquer *chirp* residual, linear ou de altas ordens, do pulso ultracurto, uma vez que este *chirp* afeta de forma drástica os resultados obtidos no experimento com a função de fase degrau.

Como perspectivas para uma imediata continuação desse trabalho, atualmente estamos utilizando fibras fotônicas para produzir pulsos com bandas espectrais alargadas a fim de obter uma evidência experimental do controle coerente da A2F de compostos orgânicos usando a função de fase degrau. Num segundo momento, após a obtenção dessa comprovação experimental, esperamos também poder avaliar a precisão com que a energia do estado envolvido no processo de A2F, através da varredura da função de fase degrau, pode ser obtida.

Com a implementação da técnica de formatação via um modulador de cristal líquido (SLM), a perspectiva ao longo dos próximos anos é que estudos do controle coerente da A2F de compostos orgânicos empregando novas funções de fase definidas, ou mesmo complexas, possam ser realizados. Além disso, outra perspectiva para a continuidade desse trabalho é o estudo do controle coerente da A2F de compostos orgânicos empregando pulsos ultracurtos de alta energia, fornecidos por um sistema laser de femtosegundos amplificado, recentemente adquirido pelo Grupo de Fotônica.

Referências

- 1 HAUS, H. A.; FUJIMOTO, J. G.; IPPEN, E. P. Analytic theory of additive pulse and Kerr lens mode-locking. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v.28, n.10, p.2086-2096, 1992.
- 2 AGRAWAL, G. P.; BOYD, R. W. *Contemporary nonlinear optics*. New York: Academic Press, 1992.
- 3 DENK, W.; STRICKLER, J. H.; WEBB, W. W. 2-photon laser scanning fluorescence microscopy. *Science*, v.248, n.4951, p.73-76, 1990.
- 4 KOHLER, R. H.; CAO, J.; ZIPFEL, W. R.; WEBB, W. W.; HANSEN, M. R. Exchange of protein molecules through connections between higher plant plastids. *Science*, v.276, n.5321, p.2039-2042, 1997.
- 5 RANKA, J. K.; WINDELER, R. S.; STENTZ, A. J. Visible continuum generation in air-silica microstructure optical fibers with anomalous dispersion at 800 nm. *Optics Letters*, v.25, n.1, p.25-27, 2000.
- 6 DIDDAMS, S. A.; JONES, D. J.; YE, J.; CUNDIFF, S. T.; HALL, J. L.; RANKA, J. K.; WINDELER, R. S.; HOLZWARATH, R.; UDEM, T.; HANSCH, T. W. Direct link between microwave and optical frequencies with a 300 THz femtosecond laser comb. *Physical Review Letters*, v.84, n.22, p.5102-5105, 2000.
- 7 JONES, D. J.; DIDDAMS, S. A.; RANKA, J. K.; STENTZ, A.; WINDELER, R. S.; HALL, J. L.; CUNDIFF, S. T. Carrier-envelope phase control of femtosecond mode-locked lasers and direct optical frequency synthesis. *Science*, v.288, n.5466, p.635-639, 2000.
- 8 WARREN, W. S.; RABITZ, H.; DAHLEH, M. Coherent control of quantum dynamics - the dream is alive. *Science*, v.259, n.5101, p.1581-1589, 1993.

- 9 GASPARD, P.; BURGHARDT, I. Emergence of classical periodic orbits and chaos in intramolecular and dissociation dynamics. In: GASPARD, P.; BURGHARDT, I. (Eds.). *Chemical reactions and their control on the femtosecond Time Scale XXth solvay conference on Chemistry*. New York: John Wiley & Sons Inc., 1997. p.491-581. (Advances in Chemical Physics, v. 101)
- 10 SHAPIRO, M.; BRUMER, P. Laser control of product quantum state populations in unimolecular reactions. *The Journal of Chemical Physics*, v.84, n.7, p.4103-4104, 1986.
- 11 BOWMAN, R. M.; DANTUS, M.; ZEWAIL, A. H. Femtosecond multiphoton dynamics of higher-energy potentials. *Chemical Physics Letters*, v.174, n.6, p.546-552, 1990.
- 12 ZHU, L. C.; KLEIMAN, V.; LI, X. N.; LU, S. P.; TRENTELMAN, K.; GORDON, R. J. Coherent laser control of the product distribution obtained in the photoexcitation of HI. *Science*, v.270, n.5233, p.77-80, 1995.
- 13 ASSION, A.; BAUMERT, T.; BERGT, M.; BRIXNER, T.; KIEFER, B.; SEYFRIED, V.; STREHLE, M.; GERBER, G. Control of chemical reactions by feedback-optimized phase-shaped femtosecond laser pulses. *Science*, v.282, n.5390, p.919-922, 1998.
- 14 BARDEEN, C. J.; YAKOVLEV, V. V.; WILSON, K. R.; CARPENTER, S. D.; WEBER, P. M.; WARREN, W. S. Feedback quantum control of molecular electronic population transfer. *Chemical Physics Letters*, v.280, n.1-2, p.151-158, 1997.
- 15 GERDY, J. J.; DANTUS, M.; BOWMAN, R. M.; ZEWAIL, A. H. Femtosecond selective control of wave packet population. *Chemical Physics Letters*, v.171, n.1-2, p.1-4, 1990.
- 16 MESHULACH, D.; SILBERBERG, Y. Coherent quantum control of two-photon transitions by a femtosecond laser pulse. *Nature*, v.396, n.6708, p.239-242, 1998.
- 17 MESHULACH, D.; SILBERBERG, Y. Coherent quantum control of multiphoton transitions by shaped ultrashort optical pulses. *Physical Review A*, v.60, n.2, p.1287-1292, 1999.
- 18 DUDOVICH, N.; DAYAN, B.; FAEDER, S. M. G.; SILBERBERG, Y. Transform-limited pulses are not optimal for resonant multiphoton transitions. *Physical Review Letters*, v.86, n.1, p.47-50, 2001.

-
- 19 WALOWICZ, K. A.; PASTIRK, I.; LOZOVY, V. V.; DANTUS, M. Multiphoton intrapulse interference. 1. Control of multiphoton processes in condensed phases. *The Journal of Physical Chemistry A*, v.106, n.41, p.9369-9373, 2002.
- 20 DELA CRUZ, J. M.; PASTIRK, I.; LOZOVY, V. V.; WALOWICZ, K. A.; DANTUS, M. Multiphoton intrapulse interference 3: probing microscopic chemical environments. *The Journal of Physical Chemistry A*, v.108, n.1, p.53-58, 2004.
- 21 DANTUS, M.; LOZOVY, V. V. Experimental coherent laser control of physicochemical processes. *Chemical Reviews*, v.104, n.4, p.1813-1859, 2004.
- 22 LOZOVY, V. V.; PASTIRK, I.; WALOWICZ, K. A.; DANTUS, M. Multiphoton intrapulse interference. II. Control of two- and three-photon laser induced fluorescence with shaped pulses. *The Journal of Chemical Physics*, v.118, n.7, p.3187-3196, 2003.
- 23 HORNUNG, T.; MEIER, R.; ZEIDLER, D.; KOMPA, K. L.; PROCH, D.; MOTZKUS, M. Optimal control of one- and two-photon transitions with shaped femtosecond pulses and feedback. *Applied Physics B: lasers and optics*, v.71, n.3, p.277-284, 2000.
- 24 ZEIDLER, D.; FREY, S.; KOMPA, K. L.; MOTZKUS, M. Evolutionary algorithms and their application to optimal control studies. *Physical Review A*, v.64, n.2, p.023420-1 - 023420-13, 2001.
- 25 DIELS, J.-C.; RUDOLPH, W. *Ultrashort laser pulse phenomena*. San Diego: Academic Press, 1996
- 26 TREBINO, R.; KANE, D. J. Using phase retrieval to measure the intensity and phase of ultrashort pulses - frequency-resolved optical gating. *Journal of the Optical Society of America A: Optics image science & vision*, v.10, n.5, p.1101-1111, 1993.
- 27 DELONG, K. W.; TREBINO, R.; HUNTER, J.; WHITE, W. E. Frequency-resolved optical gating with the use of 2nd-harmonic generation. *Journal of the Optical Society of America B: optical physics*, v.11, n.11, p.2206-2215, 1994.
- 28 AKTURK, S.; KIMMEL, M.; O'SHEA, P.; TREBINO, R. Measuring spatial chirp in ultrashort pulses using single-shot frequency-resolved optical gating. *Optics Express*, v.11, n.1, p.68-78, 2003.

-
- 29 ZEEK, E.; MAGINNIS, K.; BACKUS, S.; RUSSEK, U.; MURNANE, M.; MOUROU, G.; KAPTEYN, H.; VDOVIN, G. Pulse compression by use of deformable mirrors. *Optics Letters*, v.24, n.7, p.493-495, 1999.
- 30 BAUERNSCHMITT, R.; AHLRICHS, R. Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory. *Chemical Physics Letters*, v.256, n.4-5, p.454-464, 1996.
- 31 STRATMANN, R. E.; SCUSERIA, G. E.; FRISCH, M. J. An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules. *The Journal of Chemical Physics*, v.109, n.19, p.8218-8224, 1998.
- 32 CASIDA, M. E.; JAMORSKI, C.; CASIDA, K. C.; SALAHUB, D. R. Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold. *The Journal of Chemical Physics*, v.108, n.11, p.4439-4449, 1998.
- 33 OLSEN, J.; JORGENSEN, P. Linear and nonlinear response functions for an exact state and for an MCSCF state. *The Journal of Chemical Physics*, v.82, n.7, p.3235-3264, 1985.
- 34 NORMAN, P.; LUO, Y.; AGREN, H. Large two-photon absorption cross sections in two-dimensional, charge-transfer, cumulene-containing aromatic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, v.111, n.17, p.7758-7765, 1999.
- 35 SALEK, P.; VAHTRAS, O.; GUO, J. D.; LUO, Y.; HELGAKER, T.; AGREN, H. Calculations of two-photon absorption cross sections by means of density-functional theory. *Chemical Physics Letters*, v.374, n.5-6, p.446-452, 2003.
- 36 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, v.136, n.3B, p.B864-B871, 1964.
- 37 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v.140, n.4A, p.A1133-A1138, 1965.

-
- 38 CORREA, D. S.; OLIVEIRA, S. L.; MISOGUTI, L.; ZILIO, S. C.; AROCA, R. F.; CONSTANTINO, C. J. L.; MENDONCA, C. R. Investigation of the two-photon absorption cross-section in perylene tetracarboxylic derivatives: nonlinear spectra and molecular structure. *The Journal of Physical Chemistry A*, v.110, n.20, p.6433-6438, 2006.
- 39 DE BONI, L.; ANDRADE, A. A.; MISOGUTI, L.; MENDONCA, C. R.; ZILIO, S. C. Z-scan measurements using femtosecond continuum generation. *Optics Express*, v.12, n.17, p.3921-3927, 2004.
- 40 PRASAD, P. N.; WILLIAMS, D. J. *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*. New York: Wiley-Interscience, 1991.
- 41 FOWLES, G. R. *Introduction to modern optics*. New York: Dover Publication Inc., 1989.
- 42 SHEN, Y. R. *The principles of nonlinear optics*. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- 43 BOYD, R. W. *Nonlinear optics*. San Diego: Academic Press Inc., 1992.
- 44 SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A. A.; VAN STRYLAND, E. W. High-sensitivity, single-beam n_2 measurements. *Optics Letters*, v.14, n.17, p.955-957, 1989.
- 45 SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A. A.; WEI, T. H.; HAGAN, D. J.; VAN STRYLAND, E. W. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v.26, n.4, p.760-769, 1990.
- 46 DE BONI, L. *Não linearidades ópticas em azocompostos*. 2004. 150p. Tese (Doutorado em Física Básica). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
- 47 EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1986

- 48 WANG, X., L. J. KREBBS, M. AL-MURI, H. E. PUDAVAR, S. GHOSAL, C. LIEBOW, A. NAGY, A. A. SCHALLY, P. N. PRASAD. A chemically labeled cytotoxic agent: two-photon fluorophore for optical tracking of cellular pathway in chemotherapy. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v.96, n.20, p.11081-11084, 1999.
- 49 BELFIELD, K. D.; REN, X.; VAN STRYLAND, E. W.; HAGAN, D. J.; DUBIKOVSKI, V.; MEISAK, E. J. Near-IR two-photon photoinitiated polymerization using a fluorone/amine initiating system. *Journal of the American Chemical Society*, v.122, n.6, p.1217-1218, 2000.
- 50 SCHAFER, K. J.; HALES, J. M.; BALU, M.; BELFIELD, K. D.; VAN STRYLAND, E. W.; HAGAN, D. J. Two-photon absorption cross-sections of common photoinitiators. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry*, v.162, n.2-3, p.497-502, 2004.
- 51 BHAWALKAR, J. D.; HE, G. S.; PRASAD, P. N. Nonlinear multiphoton processes in organic and polymeric materials. *Reports on Progress in Physics*, v.59, n.9, p.1041-1070, 1996.
- 52 NETO, N. M. B.; MENDONCA, C. R.; MISOGUTI, L.; ZILIO, S. C. High-efficiency multipass optical limiter. *Optics Letters*, v.28, n.3, p.191-193, 2003.
- 53 MAITI, S.; SHEAR, J. B.; WILLIAMS, R. M.; ZIPFEL, W. R.; WEBB, W. W. Measuring serotonin distribution in live cells with three-photon excitation. *Science*, v.275, n.5299, p.530-532, 1997.
- 54 ADACHI, M.; MURATA, Y.; NAKAMURA, S. Spectral similarity and difference of naphthalenetetracarboxylic dianhydride, perylenetetracarboxylic dianhydride, and their derivatives. *The Journal of Physical Chemistry*, v.99, n.39, p.14240-14246, 1995.
- 55 MERCADANTE, R.; TRSIC, M.; DUFF, J.; AROCA, R. Molecular orbital calculations of perylenetetracarboxylic monoimide and bisimide. Alkyl derivatives and heteroatom analogs. *Theochem-Journal of Molecular Structure*, v.394, n.2-3, p.215-226, 1997.
- 56 ANTUNES, P. A.; CONSTANTINO, C. J. L.; AROCA, R.; DUFF, J. Reflection absorption infrared spectra of thin solid films. Molecular orientation and film structure. *Applied Spectroscopy*, v.55, n.10, p.1341-1346, 2001.

-
- 57 DE BONI, L.; CONSTANTINO, C. J. L.; MISOGUTI, L.; AROCA, R. F.; ZILIO, S. C.; MENDONCA, C. R. Two-photon absorption in perylene derivatives. *Chemical Physics Letters*, v.371, n.5-6, p.744-749, 2003.
- 58 ALBOTA, M. et al. Design of organic molecules with large two-photon absorption cross sections. *Science*, v.281, n.5383, p.1653-1656, 1998.
- 59 KAMADA, K.; OHTA, K.; YOICHIRO, I.; KONDO, K. Two-photon absorption properties of symmetric substituted diacetylene: drastic enhancement of the cross section near the one-photon absorption peak. *Chemical Physics Letters*, v.372, n.3-4, p.386-393, 2003.
- 60 RULLIÈRE, C. *Femtosecond Laser Pulses: principles and experiments*. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998.
- 61 O'SHEA, P.; AKTURK, S.; KIMMEL, M.; TREBINO, R. Practical issues in ultra-short-pulse measurements with 'GRENOUILLE'. *Applied Physics B: lasers and optics*, v.79, n.6, p.683-691, 2004.
- 62 DIELS, J. C.; RUDOLPH, W. *Ultrashort laser pulse phenomena*. New York: Academic Press, 1996.
- 63 MARTINEZ, O. E. Design of high-power ultrashort pulse-amplifiers by expansion and recompression. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v.23, n.8, p.1385-1387, 1987.
- 64 MAN, K. F.; TANG, K. S.; KWONG, S. *Genetic Algorithms*. London: Springer-Verlag, 1999
- 65 LEVIS, R. J.; RABITZ, H. A. Closing the loop on bond selective chemistry using tailored strong field laser pulses. *The Journal of Physical Chemistry A*, v.106, n.27, p.6427-6444, 2002.
- 66 LEE, S. H.; JUNG, K. H.; SUNG, J. H.; HONG, K. H.; NAM, C. H. Adaptive quantum control of DCM fluorescence in the liquid phase. *The Journal of Chemical Physics*, v.117, n.21, p.9858-9861, 2002.

- 67 OKADA, T.; OTAKE, I.; MIZOGUCHI, R.; ONDA, K.; KANO, S. S.; WADA, A. Optical control of two-photon excitation efficiency of alpha-perylene crystal by pulse shaping. *The Journal of Chemical Physics*, v.121, n.13, p.6386-6391, 2004.
- 68 ZHANG, S.; SUN, Z. R.; ZHANG, X. Y.; XU, Y.; WANG, Z. G.; XU, Z. Z.; LI, R. X. Optimal feedback control of two-photon fluorescence in coumarin 515 based on genetic algorithm. *Chemical Physics Letters*, v.415, n.4-6, p.346-350, 2005.
- 69 OTAKE, I.; KANO, S. S.; WADA, A. Pulse shaping effect on two-photon excitation efficiency of alpha-perylene crystals and perylene in chloroform solution. *The Journal of Chemical Physics*, v.124, n.1, 2006.
- 70 NUERNBERGER, P.; VOGT, G.; BRIXNER, T.; GERBER, G. Femtosecond quantum control of molecular dynamics in the condensed phase. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v.9, n.20, p.2470-2497, 2007.
- 71 PIOVESAN, E.; SILVA, D. L.; DE BONI, L.; GUIMARAES, F. E. G.; MISOGUTI, L.; ZALESNY, R.; BARTKOWIAK, W.; MENDONCA, C. R. Two-photon absorption of perylene derivatives: interpreting the spectral structure. *Chemical Physics Letters*, v.479, n.1-3, p.52-55, 2009.
- 72 OHTA, K.; KAMADA, K. Theoretical investigation of two-photon absorption allowed excited states in symmetrically substituted diacetylenes by ab initio molecular-orbital method. *The Journal of Chemical Physics*, v.124, n.12, 2006.
- 73 FREDIANI, L.; RINKEVICIUS, Z.; AGREN, H. Two-photon absorption in solution by means of time-dependent density-functional theory and the polarizable continuum model. *The Journal of Chemical Physics*, v.122, n.24, 2005.
- 74 MONSON, P. R.; MCCLAIN, W. M. Polarization dependence of 2-photon absorption of tumbling molecules with application to liquid 1-chloronaphthalene and benzene. *The Journal of Chemical Physics*, v.53, n.1, p.29-&, 1970.
- 75 MCCLAIN, W. M. Excited state symmetry assignment through polarized 2-photon absorption studies of fluids. *The Journal of Chemical Physics*, v.55, n.6, p.2789-2796, 1971.

-
- 76 DEWAR, M. J. S.; THIEL, W. Ground-states of molecules. 38. MNDO method - approximations and parameters. *Journal of the American Chemical Society*, v.99, n.15, p.4899-4907, 1977.
- 77 FRISCH, M. J. et al. *GAUSSIAN03*. Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2003.
- 78 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, v.98, n.7, p.5648-5652, 1993.
- 79 FRISCH, M. J.; POPLER, J. A.; BINKLEY, J. S. Self-consistent molecular-orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. *The Journal of Chemical Physics*, v.80, n.7, p.3265-3269, 1984.
- 80 FORESMAN, J. B.; HEADGORDON, M.; POPLER, J. A.; FRISCH, M. J. Toward a systematic molecular-orbital theory for excited-states. *The Journal of Physical Chemistry*, v.96, n.1, p.135-149, 1992.
- 81 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v.77, n.18, p.3865-3868, 1996.
- 82 ADAMO, C.; SCUSERIA, G. E.; BARONE, V. Accurate excitation energies from time-dependent density functional theory: assessing the PBE0 model. *The Journal of Chemical Physics*, v.111, n.7, p.2889-2899, 1999.
- 83 MIERTUS, S.; SCROCCO, E.; TOMASI, J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chemical Physics*, v.55, n.1, p.117-129, 1981.
- 84 MENNUCCI, B.; TOMASI, J. Continuum solvation models: a new approach to the problem of solute's charge distribution and cavity boundaries. *The Journal of Chemical Physics*, v.106, n.12, p.5151-5158, 1997.
- 85 BARONE, V.; COSSI, M.; TOMASI, J. A new definition of cavities for the computation of solvation free energies by the polarizable continuum model. *The Journal of Chemical Physics*, v.107, n.8, p.3210-3221, 1997.

- 86 DAY, P. N.; NGUYEN, K. A.; PACHTER, R. TDDFT study of one- and two-photon absorption properties: donor-pi-acceptor chromophores. *The Journal of Physical Chemistry B*, v.109, n.5, p.1803-1814, 2005.
- 87 ZHAO, Y.; REN, A. M.; FENG, J. K.; SUN, C. C. Theoretical study of one-photon and two-photon absorption properties of perylene tetracarboxylic derivatives. *The Journal of Chemical Physics*, v.129, n.1, p.014301-1 - 014301-10, 2008.
- 88 RIDLEY, J. E.; ZERNER, M. C. An intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy: pyrrole and the azines. *Theoretical Chemistry Accounts: theory, computation and modeling*, v.32, n.2, p.111-134, 1973.
- 89 ORR, B. J.; WARD, J. F. Perturbation theory of non-linear optical polarization of an isolated system. *Molecular Physics*, v.20, n.3, p.513-526, 1971.
- 90 KOGEJ, T.; BELJONNE, D.; MEYERS, F.; PERRY, J. W.; MARDER, S. R.; BREDAS, J. L. Mechanisms for enhancement of two-photon absorption in donor-acceptor conjugated chromophores. *Chemical Physics Letters*, v.298, n.1-3, p.1-6, 1998.
- 91 DALTON: a molecular electronic structure program. Release 2.0. 2005. Disponível em: <<http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>>. Acesso em 10/09/2009.
- 92 FRANKEN, P. A.; WARD, J. F. Optical harmonics and nonlinear phenomena. *Reviews of Modern Physics*, v.35, n.1, p.23-39, 1963.
- 93 OLIVEIRA, S. L.; CORREA, D. S.; DE BONI, L.; MISOGUTI, L.; ZILIO, S. C.; MENDONÇA, C. R. Two-photon absorption cross-section spectrum of a pi-conjugated polymer obtained using the white-light continuum z-scan technique. *Applied Physics Letters*, v.88, n.2, p. 021911-1 - 021911-3, 2006.
- 94 MAKAROV, N. S.; DROBIZHEV, M.; REBANE, A. Two-photon absorption standards in the 550-1600 nm excitation wavelength range. *Optics Express*, v.16, n.6, p.4029-4047, 2008.
- 95 WEINER, A. M. Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators. *Review of Scientific Instruments*, v.71, n.5, p.1929-1960, 2000.

Apêndice A

Produção bibliográfica:

Artigos em revistas internacionais

- 1 FERREIRA, Paulo Henrique D.; **SILVA, Daniel L.**; MISOGUTI, Lino; MENDONÇA, Cleber R. MEH-PPV photobleaching control by femtosecond pulse shaping. *Physica Status Solidi A*, v. 206, n.1, p. 126-130, 2009.
- 2 **SILVA, D. L.**; MISOGUTI, L.; MENDONÇA, C. R. Control of two-photon absorption in organic compounds by pulse shaping: spectral dependence. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 113, n.19, p. 5594-5597, 2009.
- 3 SKWARA, Bartłomiej; BARTKOWIAK, Wojciech; **SILVA, Daniel Luiz**. On the basis set superposition error in supermolecular calculations of interaction-induced electric properties. Many-body components. *Theoretical Chemistry Accounts: theory, computation and modeling*, v. 122, n.3-4, p. 127-136, 2009.
- 4 PIOVESAN, E.; **SILVA, D. L.**; DE BONI, L.; GUIMARAES, F.; MISOGUTI, L.; ZALESNY, R.; BARTKOWIAK, W.; MENDONÇA, C. R. Two-photon absorption of perylene derivatives: interpreting the spectral structure. *Chemical Physics Letters*, v. 479, n.1-3, p. 52-55, 2009.
- 5 PIOVESAN, E.; **SILVA, D. L.**; VIVAS, M. G.; COOPER, T. M.; MENDONÇA, C. R. Investigation of two photon absorption spectra of platinum acetylide complexes. *Journal of Applied Optics*. Submetido para publicação.
- 6 **SILVA, D. L.**; KRAWCZYK, P.; BARTKOWIAK, W.; MENDONÇA, C. R. Theoretical study of one- and two-photon absorption spectra of azoaromatic compounds. *The Journal of Chemical Physics*. Submetido para publicação.

- 7 VIVAS, M.G.; **SILVA, D. L.**; ZALESNY, R.; BARTKOWIAK, W.; MENDONÇA, C. R. Degenerate two-photon absorption cross-section in all-trans retinal using femtosecond pulses: nonlinear spectrum and theoretical calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*. Submetido para publicação.

- 8 **SILVA, Daniel L.**; SCHAB-BALCERZAK, Ewa; MINIEWICZ, Andrzej. Grating translation technique as a tool for monitoring phase shifts during holographic recording in azo-polymers. *The Journal of Physical Chemistry B*. Submetido para publicação.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)